

Universidade Estadual de Campinas

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Departamento de Física Aplicada

Laboratório de Difração de Raios-X

TESE DE DOUTORADO

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE PARA APLICAÇÕES NO ESPECTRO VISÍVEL

Thalita Chiaramonte

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (orientador) – IFGW/UNICAMP
Prof. Dr. Marco Saciloti (co-orientador) – Université de Bourgogne
Prof. Dr. Denis Chaumont – LRRS/Université de Bourgogne
Prof. Dr. Oswaldo Alves dos Reis – IQ/UNICAMP
Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho – IFGW/UNICAMP
Prof. Dr. Mário Bica de Moraes (suplente) – IFGW/UNICAMP
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis (suplente) – IPEN/CNEN

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” para a obtenção do título
de Doutor em Ciências.

*Este exemplar corresponde à redação final da
Tese de doutorado defendida pela aluna Thalita Chiaramonte
e aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas 19/09/2007*

Alcides
Prof. Lisandro Pavie Cardoso
LDRX/DFA/IFGW
UNICAMP

26 de abril de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C43c

Chiaramonte, Thalita

Crescimento e caracterização de estruturas de baixa dimensionalidade para aplicações no espectro visível / Thalita Chiaramonte. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientadores: Lisandro Pavie Cardoso e Marco Sacilotti.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

- | | |
|---|---|
| 1 | 1. Crescimento MOCVD. 2. Materiais nanoestruturados. |
| 2 | 3. Materiais microestruturados. 4. Nanofios semicondutores. |
| 3 | 5. Caracterização estrutural e ótica. I. Cardoso, Lisandro Pavie. |
| 4 | II. Sacilotti, Marco. III. Universidade Estadual de Campinas. |
| 5 | Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título. |

6

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Growth and characterization of low dimensional structures for applications in the visible spectrum
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. MOCVD growth
 - 2. Nanostructure materials
 - 3. Microstructure materials
 - 4. Semiconductors nanowires
 - 5. Structural and optical characterization
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Lisandro Pavie Cardoso
 - Prof. Marco Sacilotti
 - Prof. Denis Chaumont
 - Prof. Oswaldo Alves dos Reis
 - Prof. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho
- **Data da defesa:** 26.04.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **THALITA CHIARAMONTE- RA 006634**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/04/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador da Candidata)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marco Antonio Saciloti – Université de Bourgogne, Dijon, França

Prof. Dr. Denis Chaumont – Université de Bourgogne, Dijon, França

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves – IQ/UNICAMP



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

LES MEMBRES DU JURY DE THÈSE DE MLE. **THALITA CHIARAMONTE- RA 006634**,
ONT APPROUVÉ LA PRESENTATION FAITE LE 26 AVRIL 2007 À L'INSTITUT DE PHYSIQUE
"GLEB WATAGHIN" DE L'UNIVERSITÉ ESTADUAL DE CAMPINAS - BRÉSIL.

JURY DE THÈSE:

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador da Candidata)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marco Antonio Saciloti – Université de Bourgogne, Dijon, França

Prof. Dr. Denis Chaumont – Université de Bourgogne, Dijon, França

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves – IQ/UNICAMP

Dedico :

Aos meus pais, Wagner e Ana, que sempre estiveram presentes em todos os momentos incentivando-me e fazendo-me acreditar que todas as coisas são possíveis quando realmente as queremos. Às minhas irmãs, Ana e Roberta, pelo amor e incentivo que sempre demonstraram. Aos meus queridos tios, Wilson e Leonídia, e primos Wânia e Glauber que me acolheram com muito carinho em Campinas. Por fim, ao meu sempre amigo e companheiro, Pablo, pelo amor, respeito e cumplicidade demonstrados durante todos estes anos.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas - Brasil e no *Laboratoire de Couches Minces et Nanostructures* da *Université de Bourgogne* - França, com o apoio financeiro da UNICAMP (Bolsa para Instrutores Graduados) e da CAPES.



Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelo grande auxílio na minha formação, pelos incentivos, pela sugestão do tema de pesquisa, discussões de resultados, sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade inestimável demonstrada durante todos estes anos de convívio.

ÍNDICE

Agradecimentos	xv
Resumo	xvii
Abstract	xix
Résumé	xxi
Trabalhos Desenvolvidos	xxiii
1 Introdução	1
2 Fundamentos	5
2.1 Crescimento por MOCVD	5
2.1.1 Princípios da Técnica MOCVD	6
2.1.2 Condições de Crescimento	7
2.2 Difração de Raios-X	9
2.2.1 Difração Rasante de Raios-X	12
2.2.2 Microdifração de Raios-X	12
2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	13
2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	16
2.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva	18
2.6 Catodoluminescência	20

2.7	Excitação a Dois Fótons	22
3	Experimental	25
3.1	Amostras	25
3.2	Fabricação das amostras	27
3.3	Amostra: Nanofios de $\text{CuGa}_x\text{O}_y/\text{Cu}$	30
3.4	Amostra: Estruturas do tipo Balão/Si	31
3.5	Amostra: Estruturas tipo Neurônio/Si	32
3.6	Amostra: Estruturas tipo Bambu/InP	33
3.7	Amostra: Tipo Cetro/MOS (Al/Si)	34
3.8	Geometria das Montagens Experimentais	36
3.8.1	Difração Rasante de Raios-X	36
3.8.2	Microdifração de Raios-X	38
3.8.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
3.8.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Energia Dispersiva	42
3.8.5	Catodoluminescência	45
3.8.6	Excitação a Dois Fótons	46
4	Resultados e Discussões	49
4.1	Nanofio $\text{CuGa}_x\text{O}_y/\text{Cu}$	49
4.2	Estrutura Balão/Si	54
4.3	Estrutura Neurônio/Si	62
4.4	Estrutura Bambu/InP	71
4.5	Estrutura Cetro/MOS (Al/Si)	77
5	Conclusões	87
6	Perspectivas para Trabalhos Futuros	93
	Referências	102

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Marco Sacilotti e seu grupo do Laboratório de Física da Universidade de Bourgogne, Dijon, França, pela sugestão do tema de pesquisa, pelo progresso obtido no desenvolvimento do projeto e principalmente pelas discussões realizadas e apoio oferecido a mim durante meu estágio;

Ao Prof. Christian Riekkel por toda ajuda no desenvolvimento desta pesquisa no ESRF em Grenoble e também pelas suas sugestões de medidas;

Ao Gilles Patriarche pela orientação nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão e análise química por energia dispersiva, bem como pelas discussões ocorridas, bem como pela receptividade em Marcoussis;

Ao Denis Chaumont e Damien pelo incentivo e apoio fornecido a mim durante meu estágio na França;

Ao Prof. Jair Scarmínio que sempre me incentivou rumo a uma vida profissional de sucesso;

Ao casal amigo Celso e Mary pela companheirismo demonstrado até hoje e pela grande ajuda em vários momentos em Dijon;

A minha amiga Tatiana Rose pela amizade demonstrada nos momentos em que precisei na França e até hoje;

A minha grande amiga Renata Villela Orloski que sempre me apoiou nos momentos mais difíceis no decorrer destes quatro anos;

Ao José Alfredo Fraymann pela ajuda constante e incansável, tanto nos equipamentos do laboratório quando nos conselhos e sabedorias da vida;

Aos colegas de laboratório Rogério Marcon, Adenilson Oliveira dos Santos e Alan Menezes pelas brincadeiras e ajuda na resolução de problemas;

Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, em especial ao meu amigo Armando pelas conversas e paciência durante todo esse período de Unicamp da minha vida e a Maria Ignez pelo carinho e preocupação demonstrados comigo;

À minha família, pessoas muito queridas que sempre me apoiaram: meu pai Wagner, minha mãe Ana, minhas irmãs Ana e Roberta, meu marido Pablo, Madonna, Meninninha, Meg e Nasha;

À minha segunda família que sempre me recebeu com todo amor e carinho, tio Wilson, tia Lena, meus primos Wânia e Glauber, Sheidy e Max;

À Dna. Ludmila, Sr. José Carlos e Christine pela paciência, carinho e apoio;

Ao meu marido Pablo pelo companheirismo, paciência, carinho, pela indispensável ajuda nesse tal de \LaTeX e por mais tantas coisas que jamais caberiam aqui caso fossem descritas;

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram durante estes 10 anos de vida acadêmica na área de física.

A todos vocês os meus mais sinceros agradecimentos!

Campinas, 26 de abril de 2007

Thalita Chiaramonte

RESUMO

Os nitretos (Ga, Al, In)N assim como os compostos GaInP, GaCuO₂, representam um sistema de materiais muito importante para as aplicações em opto-eletrônica e dispositivos tais como os diodos emissores de luz (*LEDs*), lasers e nanosensores. Entretanto, o requisito essencial para as aplicações industriais desses materiais é a redução em seus tamanhos. Neste trabalho foram crescidos materiais metálicos formados por nitretos de gálio e também de semicondutores do tipo GaInP, GaCuO₂ na forma de estruturas 3D, pela técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD). Foi utilizado como precursor organometálico (OM) o trimetil gálio Ga(CH₃)₃ e o nitrogênio N₂ como gás portador. A temperatura e a pressão foram controladas durante o crescimento variando entre 500 e 750°C e 100 a 760 Torr, respectivamente.

Duas classes de estruturas 3D foram obtidas a partir da decomposição total ou parcial do gás precursor, devido a interação entre o OM e o substrato que gera diferentes morfologias: i) as ligas metálicas (Ga, Al, In) formando estruturas semelhantes a balões, cetros (hastes com terminações esféricas) e neurônios, todos apresentando uma fina membrana de carbono amorfo que reveste a estrutura. Após o crescimento, estas estruturas foram submetidas ao processo de nitretação sob atmosfera de NH₃ para transformá-las em micro/nanocristais de GaN; ii) os fios semicondutores micro/nanométricos com uma esfera metálica em sua terminação (bambus e cetros).

Na formação de ambas as estruturas, os precursores OM são como moléculas catalisadoras do crescimento. Este crescimento é considerado como um método alternativo e original para se obter estruturas 3D. Uma possível associação com o modelo apresentado pelo mecanismo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS), que utiliza uma partícula metálica para promover os nanotubos de carbono e os nanofios semicondutores, ainda está em discussão. Informações estruturais e ópticas dessas novas estruturas crescidas sobre substratos de Cu (grade de difração), Si (001), InP (policristalino) e Al/SiO₂/Si (fotolitografia) foram obtidas através da caracterização por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão em alta resolução, espectroscopia por energia dispersiva, catodoluminescência e a espectroscopia de excitação por dois fótons. Nas amostras nitretadas, micro/nano cristais de GaN obtidos da liga de Ga aparecem impregnados no carbono turbostrático (folhas de carbono sem orientação obtidas do amorfo) que revestem as estruturas, e emitem na região do espectro $\lambda \leq 365$ nm, devido às suas dimensões quânticas. As hastes das estruturas do tipo bambus apresentam nódulos formados por discos monocristalinos de GaInP rotacionados de 60° um em relação ao outro. Óxidos CuGaO₂ e CuGa₂O₄ compondo nanofios, denominados cetros, também foram obtidos.

ABSTRACT

Nitride (Ga, Al, In)N as well as GaInP, GaCuO₂ compounds represent a very important class of materials to be used in the opto-electronic and devices applications such as light emission diodes (LEDs) lasers and nanosensors. However, the essential requirement to the industrial applications of these materials is the reduction in their sizes. In this work 3D structures based on gallium nitride and also GaInP, GaCuO₂ semiconductors were grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique. Trimethyl-gallium Ga(CH₃)₃ was used as the metal-organic (MO) precursor and nitrogen N₂ as carrier gas. During the growth to the temperature and pressure intervals of 500 - 700°C and 100 - 760 Torr, respectively.

Two 3D material classes were obtained from the total or partial precursor gas decomposition, since the interaction between the MO compound and the substrate gives rise to different morphologies: i) (Ga,In,Al) metallic alloys form ballons, scepters (wires with spherical ends) and neurons like structures, all involved by a thin carbon amorphous membrane. After growth, these structures were turned into GaN micro/nanocrystals by nitridation process under NH₃ atmosphere; ii) micro/nanometer semiconductor wires with a metallic sphere at its end (bamboos and scepters).

In order to form both structures, the MO precursors are taken as a catalyst molecule of the growth process. This is an alternative and original method to obtain 3D structures and a possible association to the model used in the vapour-liquid-solid (VLS) growth mechanism, in which a metallic particle promotes the carbon nanotubes and semiconductors nanowires is still under discussion. Structural and optical informations on these new structures grown on Cu (diffraction grid), Si(001), InP (polycrystalline) and Si/Al (photolithography) substrates were obtained through the characterization by X-ray diffraction, scanning electron microscope, high resolution transmission electron microscopy, energy dispersive x-rays, cathodoluminescence and two photon excitation. In the nitrided samples, GaN micro/nanocrystals obtained from Ga alloy appear embedded in the turbostratic carbon (C sheets at random obtained from the amorphous) which involves the structures and, they emit in the $\lambda \leq 365$ nm region specter, due to their quantum dimensions. The bamboo rods present nodes consisting of GaInP single crystal discs turned by 60° one with respect to the other. The CuGaO₂ and CuGa₂O₄ oxides compounding nanowires, called scepters, also were obtained.

RÉSUMÉ

Les nitrures (Ga, Al, In)N, ainsi comme les composés GaInP, GaCuO₂, représentent un très important système de matériaux adaptés aux applications en optoélectronique et aux dispositifs tels que les LEDs, les lasers et les nanosenseurs. Néanmoins, la condition essentielle aux applications industrielles de ces matériaux est la réduction de leurs tailles. Dans ce travail, des matériaux métallique constitué par des nitrures de gallium et aussi des semi-conducteurs du type GaInP, GaCuO₂, sous forme des structures 3D, obtenues par la technique de déposition chimique des organométalliques en phase vapeur (MOCVD), ont été obtenus. Nous avons utilisé comme précurseurs organométalliques (OM) le triméthyle de gallium Ga(CH₃)₃ et l'azote N₂ comme gaz porteur. La température et la pression ont été contrôlé pendant la croissance et ont varié entre 500 et 750°C et entre 100 et 760 Torr, respectivement.

Deux classes des structures 3D ont été obtenues grâce à la décomposition total ou partielle du gaz précurseur, donc l'interaction entre l'OM et le substrat produit de différentes morphologies : i) des alliages métalliques (Ga, Al, In) contenant des structures en formes de ballons, sceptre (tiges avec arrêts sphériques) et neurones, tous enrobés d'une fine membrane de carbone amorphe qui recouvre la structure. Après la croissance, ces structures ont été soumises au processus de nitruration sous l'atmosphère de NH₃ pour les transformer en micro/nanocristaux de GaN; ii) des fils semi-conducteurs micro/nanométriques avec une sphère métallique au bout (bambous et sceptres).

Dans la formation de ces deux structures, les précurseurs OM fonctionnent comme des molécules qui catalysent la croissance. Cette croissance est considérée comme une méthode alternative et originale pour l'obtention des structures 3D. Une possible association avec le modèle présenté par le mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS), qui utilise une particule métallique pour faire pousser des nanotubes et des nanofils semi-conducteurs, est encore en discussion. Des informations structurales et optiques de ces nouvelles structures déposées sur des substrats de Cu (grille de diffraction), Si (001), InP (polycristallin) et Si/Al (photolithographie) ont été obtenues à travers des caractérisations par diffractions des rayons-X, microscopie électronique à balayage et à transmission en haute résolution, spectroscopie d'énergie dispersive, cathodoluminescence, spectroscopie d'excitation à deux photons. Sur les échantillons nitrurés, micro/nanocristaux de GaN obtenus à partir de Ga apparaissent imprégnés au carbone turbostratique (feuilles de carbone sans orientation obtenues du carbone amorphe) qui recouvrent la structure et émettent dans la région du spectre $\lambda \leq 365$ nm, dû à leurs dimensions quantiques. Les tiges des structures du type bambous sont formées par les noeuds qui sont constituées des disques monocristallins de GaInP avec rotations de 60° un par rapport à l'autre. Les oxydes CuGaO₂ et CuGa₂O₄ formant les nanotiges du type sceptres, ont été obtenues aussi.

TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Trabalhos Publicados

- T. Chiaramonte, L.P. Cardoso, R.V. Gelamo, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois and M.C. Marco de Lucas. "Structural Characterization of $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\delta\text{-doping})$ Heterostructures on $\text{TiO}_2(110)$ Substrates", *Appl. Surf. Sciences* **212**, 661 (2003). - *Trabalho resultante do mestrado*[?].
- Th. Chiaramonte, G. Patriarche, J. Decobert, L. P. Cardoso, M Sacilotti. "Growth of Nanometric CuGa_xO_y Structures on Copper Substrates". *Nanotechnology* **16**, 2790 (2005).
- T. Chiaramonte, L.P. Cardoso, E. Abramof, F. Fabreguette, M. Sacilotti, J. Guillot, L. Imhoff, M.C. Marco de Lucas, S. Bourgeois. "Characterization of Strained TiNO and TiO_2 Thin Films Grown on $\text{Si}(001)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ Substrates by X-ray Diffraction." *Appl. Surf. Sciences* **253**, 1590 (2006)- *Trabalho resultante do mestrado*[?].
- M. Sacilotti, P. Cheyssac, G. Patriarche, J. Decobert, Th. Chiaramonte, L. P. Cardoso, M. F. Pillis, M. J. Brasil, F. Iikawa, M. Nakaema, Y. Lacroute, JC. Vial, F. Donatini. "Organometallic precursors as catalyst to grow three dimensional micro/nano structures: spheres, clusters & wires." Aceito em abril/2007: *Surface and Coatings Technology*.

Trabalhos Apresentados em Congressos Internacionais

- M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, C.Dumas, M. Mesnier, Claudie, T. Chiaramonte, L. Cardoso, J. Decobert. "Novel three dimension Ga structures on GaAs (100) substrates

obtained by MOVPE."10th *European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (EW-MOVPE-X)*, Lecce, Itália, junho/2003.

- M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, C. Dumas, M. Mesnier, Claudie, Th. Chiaramonte, L. P. Cardoso, J. Decobert. "MOVPE growth of 3D Gallium structures for GaN material applications."(apresentação oral) *American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-15)*, 11th *Biennial (US) Workshop on MOVPE and the 3rd International Symposium on Laser and NLO Materials*, Keystone, Colorado, EUA, julho/2003.
- A. O. Santos, R. V. Orloski, T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, M. A. R. Miranda. "Synchrotron Radiation Renninger Scan in the Study of Temperature Induced Rochelle Salt Phase Transition." *The 20th General Conference of the Condensed Matter Division European Physical Society*, Praga, República Tcheca, julho/2004.
- T. Chiaramonte.; F. Fabreguette, Y. Lacroute, L. P. Cardoso, G. Patriarche, M. Sacilotti. "Structural Characterization of 3D GaN Structures Grown by MOCVD Using X-Ray Diffraction." *The 20th General Conference of the Condensed Matter Division European Physical Society*, Praga, República Tcheca, julho/2004.
- T. Chiaramonte, M. F. Pillis, G. Patriarche, J. Decobert, L. P. Cardoso, M. Sacilotti. "MOCVD 3D Micro/Nanostructures Growth on Metallic Structures."11th *European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (EW-MOVPE-X)*, Lausanne, Suíça, junho/2005.
- Th. Chiaramonte, Y. Lacroute, P. Cheyssac, G. Patriarche, J. Decobert, L. P. Cardoso, F. Iikawa, M. Nakaema, M. J. Brasil, M. F. Pillis, M. Burghammer, Ch. Riekel, J. C. Vial, F. Donatini, M. Sacilotti. "Micro/Nanostructures et les Nanofils Obtenus Autrement par MOCVD"9^{ème} *Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique COLOQ9*, Dijon, França, setembro/2005.
- M. F. Pillis, Th. Chiaramonte, C. Josse-Courty, Y. Lacroute, L. P. Cardoso, G. Patriarche, M. Sacilotti. "Caracterização de Estruturas Ga-3D Depositadas por MOCVD sobre substratos Metálicos." *XII Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, II Interfinish Latino-Americano*, São Paulo, Brasil, maio/2006.
- M. F. Pillis, Th. Chiaramonte, C. Josse-Courty, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, M. Sacilotti. "Caracterização de Filmes Finos de TiNO obtidos po MOCVD." *XII Encontro e*

Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície, II Interfinish Latino-Americano, São Paulo, Brasil, maio/2006.

- Th. Chiaramonte, M. F. Pillis, G. Patriarche, J. Decobert, L. P. Cardoso, Marco Sacilotti. "MOCVD 3D Micro/nanostructure Growth on Metallic Substrates." *Workshop Mini Ecole - Nanofils Semi-conducteurs, Lille, França, julho/2006.*

Seminários de Divulgação

- M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, C. Dumas, M. Mesnier, C. Josse Courty, M. Limsavanh, T. Chiaramonte, L.P. Cardoso, J. Decobert, J.C. Vial, P. Baldeck, I. Colombier e R. Herino. "Novel three dimension (Ga, In, Al) structures obtained by MOVPE: applications for GaN like materials." Apresentado no Departamento de Química & Bioquímica na Universidade de Colorado, Boulder, EUA, julho/2003.
- M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, C. Dumas, M. Mesnier, C. Josse Courty, J.C. Vial, P. Baldeck, I. Colombier, R. Herino, F. Donatini, T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, J. Decobert, H. Sik, G. Post, H. Le Gal, A. Duc Maugé, J. Godfroy. "Three dimension (Ga, In, Al) structures and their transformation on GaN like semiconductor materials." Apresentado no Laboratório de Espectometria Física na Universidade Joseph Fourier, Grenoble, França, outubro/2003.
- M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, C. Dumas, M. Mesnier, C. Josse Courty, M. Limsavanh, T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, J. Decobert, J.C. Vial, P. Baldeck, I. Colombier, R. Herino. "Optical and Structure Properties of a novel three dimensional (Ga, In, Al)N structures obtained by MOVPE." Apresentados na Escola Normal Superior (ENS), Paris, França, dezembro/2003.
- M. Sacilotti, C. Dumas, M. Mesnier, C. J. Courty, M. Limsavanh, T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, G. Patriarche, J. Decobert, J. C. Vial. "The use of organometallics as catalyst to grow three dimensional (Ga, In, Al)N, GaInP and GaCuO₂ Structures." Apresentado na Universidade de Harvard, USA, 2004.
- M. Sacilotti, Th. Chiaramonte, L. P. Cardoso, M. Nakaema, F. Iikawa, M.J. Brasil, M. Fuser Pillis, J. Decobert, J.C. Vial, F. Donatini, P. Baldeck, I. Colombier, C. Dumas, G. Patriarche, Y. Lacroute, P. Viste, M. Burghammer, Ch. Riekel, P. Cheyssac. "On the Use of Organometallics as Catalyst to Grow Three Dimensional Micro/Nano Structures (Spheres & Wires)." Apresentados na Universidade Del Valle, Cali, Colômbia, outubro/2005.

1

INTRODUÇÃO

Os primeiros dispositivos utilizando os materiais semicondutores remontam a 1947, quando W. Shockley, W. Brattain e J. Bardeen nos Estados Unidos da América tiveram sucesso em fabricar o primeiro transistor de estado sólido. Os transistores são as unidades fundamentais que compõem os microprocessadores, hoje presentes em todos equipamentos eletrônicos digitais, circuitos de memória de PCs, equipamentos de CD, TV e vídeo etc. Àquela época, as dimensões dos transistores ainda eram de alguns centímetros.

Com a evolução tecnológica ocorrida por volta dos anos 50 e 60 os dispositivos semicondutores eram fabricados com dimensões de milímetros, já chegando mesmo a alguns microns. Os primeiros rádios portáteis tinham essa tecnologia. Foi a era de ouro para a corrida à miniaturização dos dispositivos semicondutores e que levou ao desenvolvimento de aparelhos elétricos e eletrônicos cada vez mais compactos como telefones, aparelhos de som, TV e de vídeo digitais, os quais só vieram a se tornar comerciais a partir das décadas de 70 e 80.

A revolução da miniaturização continuou nas décadas de 70 e 80, quando se iniciou a fabricação de dispositivos e circuitos integrados digitais contendo componentes com dimensões sub-micrométricas.

As primeiras calculadoras digitais possuíam essa tecnologia. A partir da segunda metade dos anos 80, começam a surgir pesquisas para o desenvolvimento de dispositivos semicondutores na escala nanométrica. Nos últimos anos mais avanços tecnológicos têm permitido o desenvolvimento de uma nova área multidisciplinar na ciência que abrange as atividades na tecnologia de informação, ciências exatas, ciências biológicas e engenharias: a Nanociência e Nanotecnologia. Ela trata das aplicações e desenvolvimento de nanoestruturas e nanodispositivos utilizando, de maneira adequada às necessidades, as propriedades físicas e químicas de novos materiais.

Os benefícios da Nanociência e Nanotecnologia para a sociedade refletem-se nos avanços recentes das telecomunicações, com as fibras ópticas e a telefonia celular avançada. Já na área médica e biológica, um dos impactos da Nanociência e Nanotecnologia se faz presente no atual desenvolvimento das sondas fluorescentes utilizadas para o mapeamento da biologia celular das sinapses de ratos [1] e da polinização das plantas [2]. Também, esta área se estende através da evolução dos nanosensores úteis para a prevenção e detecção de doenças [3], contaminações viróticas e outras enfermidades graves, com altíssima precisão. Certamente, a Nanociência e a Nanotecnologia englobam os micro/nanodispositivos e micro/nanoestruturas semicondutoras fundamentais para esses avanços e os que ainda estão por vir.

Em particular, os recentes desenvolvimentos na tecnologia de filmes finos de nitretos III-V tem produzido significativo avanço nos dispositivos de alta performance que operam no intervalo do espectro visível. Várias técnicas de crescimento, tais como a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) e o mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (*Vapor-Liquid-Solid*, VLS) foram desenvolvidas e aperfeiçoadas para realizarem a obtenção destes filmes de nitretos. Os substratos mais comumente utilizados nos crescimento são a safira (Al_2O_3) e o carbetto de silício (SiC) [4], mas o problema da fabricação dos nitretos utilizando estes substratos está no alto custo, pois envolve processos de fotolitografia que são demorados, custosos e com alta densidade de defeitos cristalinos presentes

nas amostras (EPD da ordem de $10^7/\text{cm}^2$), inviabilizando a produção em larga escala dos possíveis dispositivos elaborados.

Portanto, um método alternativo para a obtenção de materiais nitretados (GaN) e fios semicondutores crescidos sobre diferentes tipos de substrato [5–7] menos dispendiosos que Al_2O_3 e SiC são os objetivos deste trabalho. O método e crescimento utilizado para o desenvolvimento dos materiais em questão é a técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) [8]. Como complementação destes crescimentos, a caracterização estrutural e óptica das amostras serão apresentadas.

Para a obtenção de GaN, após o crescimento, algumas das amostras foram submetidas a atmosfera de NH_3 num reator convencional de deposição química por fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). A idéia deste processo de nitretação é obter a transformação das ligas de gálio existentes nas estruturas das amostras em materiais micro/nanoestruturados formados de GaN com emissão na região do visível [5, 9–13]. A possibilidade de aplicações deste nitreto em visores, iluminação, leitores de DVD, painéis e aparelhos eletrônicos em geral [14–17] despertou ainda mais o nosso interesse em estudar tais crescimentos e suas propriedades físicas e químicas. Já o interesse pelos fios semicondutores são oriundos das suas características em possuir larga banda de energia (*gap*) e capacidade de polarizar a luz, propriedade muito útil para as aplicações em dispositivos opto-eletrônicos semicondutores não-nitretados III-V [18–22]. Por isto, uma parte fundamental deste trabalho são as caracterizações estruturais e ópticas desses materiais nitretados, bem como a caracterização dos fios semicondutores obtidos. Tais conhecimentos são imprescindíveis para um grande passo em direção às possíveis aplicações tecnológicas, como citadas anteriormente. As técnicas de caracterização que serão utilizadas são: a difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, análise química por energia dispersiva, catodoluminescência e a espectroscopia de excitação por dois fótons. As técnicas de difração de raios-X, ferramentas essenciais na caracterização estrutural de

novos materiais, permitem resultados rápidos, é uma técnica não destrutiva, não exige ambiente especial de medidas e nem prévia preparação das amostras. Serão utilizadas as técnicas de geometria de incidência rasante e a microdifração de raios-X, devido a pequena espessura e pequeno tamanho das estruturas (micro/nanométricas) presentes nas amostras.

A caracterização micro estrutural das amostras será feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) essencial nos estudos das propriedades estruturais e cristalinas das fases constituintes das estruturas, com a possibilidade de resultado acoplado à análise química por energia dispersiva (EDS) que nos fornece os elementos químicos presentes nas estruturas, mesmo em pequenas ($1\mu\text{ m}$ de diâmetro) regiões da amostra. As técnicas de catodoluminescência (CL) e espectroscopia de excitação por dois fótons serão utilizadas para a caracterização óptica da emissão das micro/nanopartículas dentro das estruturas crescidas.

2

FUNDAMENTOS

As amostras formadas de estruturas 3D analisadas neste trabalho foram obtidas através da técnica de crescimento de deposição química de organometálicos em fase vapor, conhecida como MOCVD e caracterizadas óptica e estruturalmente com as técnicas de difração rasante e microdifração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), catodoluminescência (CL), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e excitação a dois fótons. Para a compreensão dos resultados obtidos é indispensável o conhecimento de alguns fundamentos básicos relacionados a cada uma destas técnicas utilizadas nas etapas do desenvolvimento deste projeto.

2.1. Crescimento por MOCVD

O princípio básico utilizado na técnica de deposição química em fase vapor (CVD) é a interação do gás reagente sobre a influência da temperatura resultando na formação de um composto sólido que se deposita sobre o substrato na forma de filme. Esta técnica CVD foi utilizada e descrita pela primeira vez em 1880 por Sawyer e Man [23]. Os primeiros depósitos de materiais foram realizados

em 1896 [24], mas foi necessário esperar até a segunda metade do século XX para assistir a elaboração das primeiras camadas de semicondutores feitos de germânio e silício. Depois disto, esta técnica não parou de evoluir e aperfeiçoar: Sandor utilizou em 1962 a técnica CVD à baixa pressão e um ano mais tarde, Sterling e Swann desenvolveram a CVD assistida por plasma. Contudo, foi Manasevit [25] que em 1968 utilizou, pela primeira vez, precursores organometálicos (moléculas que contém ligações metal-carbono [26]) criando assim a técnica de crescimento por deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD).

2.1.1. Princípios da Técnica MOCVD

Os vapores dos compostos químicos, denominados precursores, utilizados na técnica de crescimento MOCVD, são transportados por um gás portador até a superfície do substrato já aquecido. A pirólise dos precursores, ou seja, a decomposição dos elementos químicos por ação do calor, gera uma sucessão de reações químicas que conduzem à formação de um filme/camada ou de estruturas 3D sobre o substrato. Os estágios deste processo podem ocorrer da seguinte maneira:

- o gás portador traz os precursores próximos à superfície do substrato aquecido;
- os precursores podem ser parcialmente pirolisados antes de chegarem à superfície do substrato
- os precursores se difundem na fase gasosa sobre a superfície do substrato;
- os precursores difundem até uma certa profundidade onde são incorporados na rede do cristal pelas várias reações químicas que ocorrem [27, 28];
- os produtos secundários das reações são transferidos para o gás portador e então são evacuados.

Estes diferentes estágios prosseguem sequencialmente e o tempo de crescimento pode ser fixado de acordo com os procedimentos experimentais adotados pelo crescedor [29].

A técnica MOCVD é normalmente utilizada para o crescimento de compostos semicondutores III-V. Esta técnica difere dos outros CVD apenas pela natureza dos precursores químicos empregados. De fato, por crescimento CVD os precursores utilizados são haletos (CF_4 , SiCl_4 , AlBr_3) e hidretos (AsH_3 , B_2H_6 , H_2S) ou ainda os metilcarbonílicos ($\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Em contrapartida, a técnica MOCVD emprega precursores organometálicos (OM) e hidretos [26] que são bastante tóxicos e voláteis à temperatura ambiente.

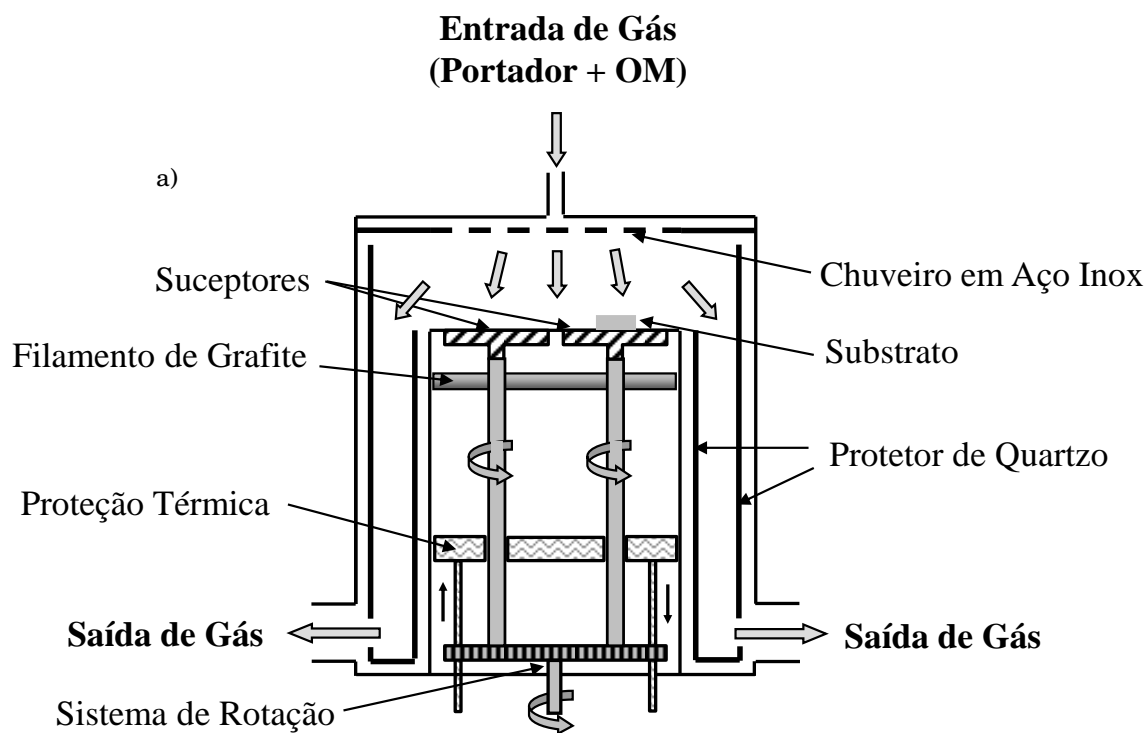
2.1.2. Condições de Crescimento

Os precursores disponíveis no sistema MOCVD [8] de crescimento são diferentes fontes de OM, como o trimetil gálio, trimetil alumínio, trimetil índio e dietil zinco. Para o nosso trabalho nos restringimos apenas aos crescimentos utilizando como fonte de gálio o OM trimetil gálio (TMGa), $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ [6, 30], onde o fluxo adotado foi de $1 \text{ cm}^3/\text{minuto}$. O gás utilizado como portador foi o nitrogênio (N_2) com fluxo variável entre 2 – 10 litros/minuto. As temperaturas de crescimentos variaram entre 550°C – 750°C , podendo variar a pressão no reator de 100 – 760 Torr. Os gases utilizados no crescimento passam por filtros e em seguida liberados na atmosfera.

O sistema MOCVD que utilizamos para o crescimento das estruturas 3D está localizado na Universidade de Bourgogne, Dijon na França, junto ao grupo do Prof. Dr. Marco Sacilotti.

O sistema é totalmente controlado por um microcomputador. Todas as variáveis importantes para o crescimento são controladas, monitoradas e salvas a cada segundo durante o tempo de crescimento.

As linhas de distribuição dos gases para a câmara de crescimento apresentam balanceamento automático de pressão e de fluxo, mantendo constante o fluxo total de gases e a pressão da câmara de crescimento, garantindo assim uniformidade e reprodutibilidade nas amostras crescidas. Um esquema e uma fotografia do equipamento de crescimento são mostrado na figura 2.1.



b)



Figura 2.1: a)Esquema da montagem experimental e b) fotografia do sistema de crescimento vertical MOCVD usado nos crescimentos das estruturas 3D.

2.2. Difração de Raios-X

As técnicas de difração de raios-X são ferramentas muito importantes para a caracterização estrutural de uma amostra, isto porque permitem resultados relativamente rápidos, de maneira não destrutiva e sem a exigência de uma prévia preparação especial das amostras. Para entendermos estas técnicas é essencial que conheçamos alguns fundamentos a respeito da difração de raios-X.

A Difração é um fenômeno ondulatório que ocorre quando as ondas, particularmente as eletromagnéticas, passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue percebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Von Laue; Walter Friedrich e Paul Knipping. Um ano depois, William Henry Bragg [31] apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas specularmente e obedecem às Leis de Snell, isto é, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e os feixes incidente, refletido e a normal determinam o plano de incidência por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos separados por uma distância interplanar d , produzem interferência construtiva, como indicado na figura 2.2.

A diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é de $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano atômico. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ , escrita como

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

equação que representa a Lei de Bragg, com $d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{H}_{hkl}|}$, onde h , k e l são os índices de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ é o vetor de difração, $\vec{a}^* = \frac{1}{V}\vec{b} \times \vec{c}$, $\vec{b}^* = \frac{1}{V}\vec{c} \times \vec{a}$ e $\vec{c}^* = \frac{1}{V}\vec{a} \times \vec{b}$ são os vetores da rede recíproca cristalina e $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da célula unitária.

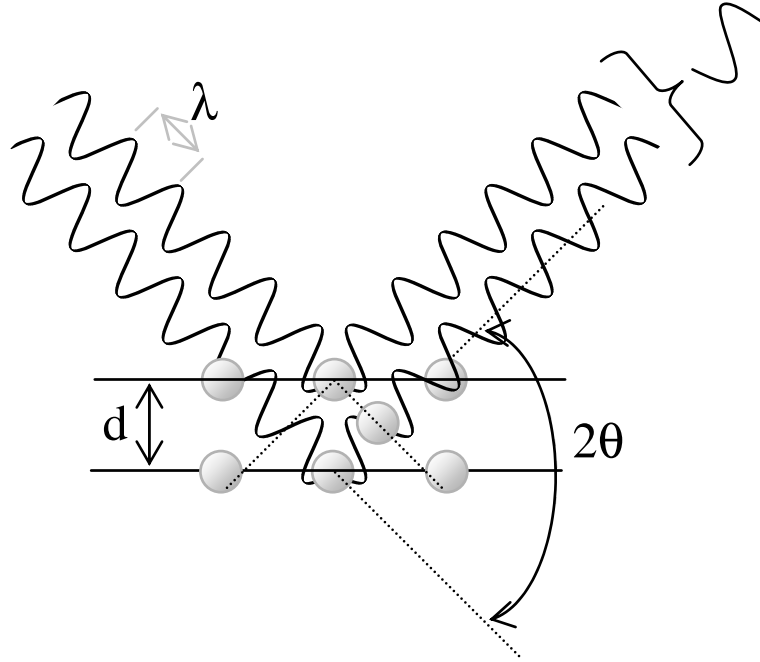


Figura 2.2: Representação da difração de raios-X por dois planos atômicos paralelos separados por uma distância d .

A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

A lei de Bragg pode ser visualizada de uma maneira simples, através da esfera das reflexões, também chamada de esfera de Ewald (esfera no espaço recíproco de raio igual a $\frac{1}{\lambda}$). A difração de um feixe de raios-X incidente sobre um conjunto de planos cristalográficos, que chamaremos de primários (h_0, k_0, l_0) , é representada na figura 2.3. Nesta figura tem-se \vec{H}_0 como vetor primário, normal aos planos difratantes que é definido pela origem da rede recíproca $(0,0,0)$ e pelo nó primário (h_p, k_p, l_p) . Sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald simultaneamente, vão definir um vetor normal aos planos difratantes, assim como um feixe difratado. No caso descrito, são definidos o vetor recíproco primário e o feixe primário difratado.

A difração de raios-X é bastante utilizada na caracterização de amostras monocristalinas ou policristalinas. No caso das monocristalinas, normalmente elas são analisadas através de curvas de Rocking, topografia de raios-X (reflexão e transmissão), difração múltipla de raios-X, dentre as várias técnicas disponíveis. Com relação às policristalinas, a caracterização é realizada através da difratometria de policristais, que fornece as informações necessárias às suas caracterizações estruturais. Neste trabalho utilizaremos as técnicas de difração de raios-X sob geometria rasante e a microdifração de raios-X, isto porque as amostras em estudo apresentam pequena espessura ou baixo tamanho (micro/nanométrico).

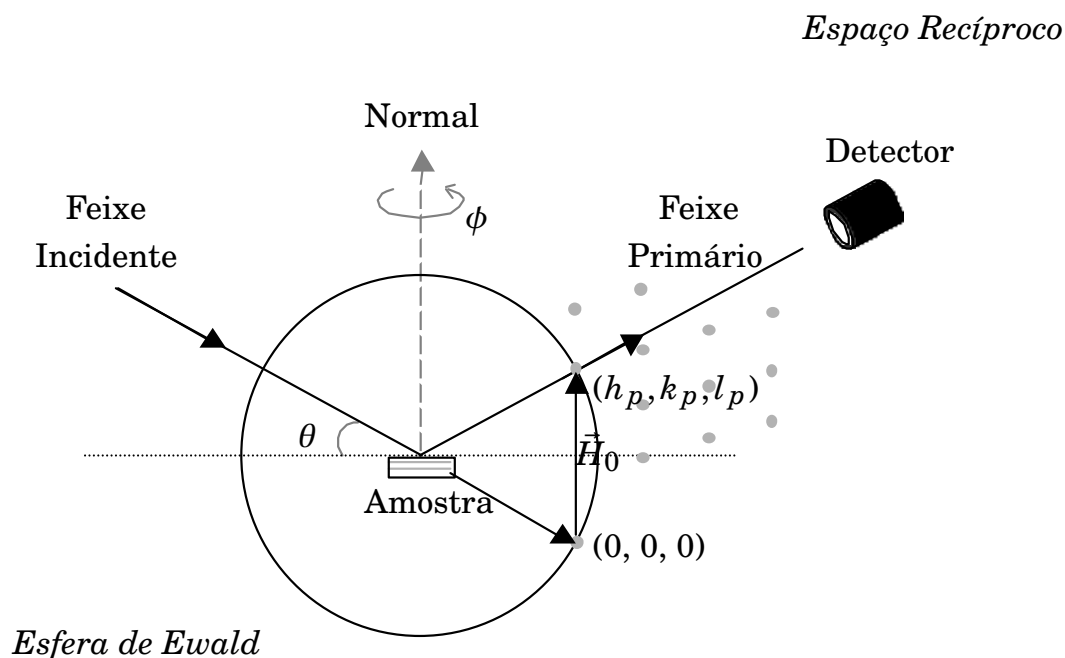


Figura 2.3: Representação da difração de raios-X utilizando o conceito de esfera de Ewald. Conhecido também como difração de dois feixes: incidente e primário.

2.2.1. Difração Rasante de Raios-X

Quando crescemos as estruturas mono ou policristalinas, ou mesmo filmes finos sobre a superfície de um substrato, a difratometria de raios-X analisada sob geometria de incidência rasante torna-se essencial para a análise e identificação das fases presentes na superfície da amostra. A difração rasante de raios-X ocorre quando um feixe de raios-X incide na amostra, fixada a um ângulo de incidência pequeno, geralmente menor que 5° , e o detector registra a intensidade do feixe refletido a um ângulo de 2θ em relação a superfície da amostra, conforme mostra o esquema da figura 2.4.

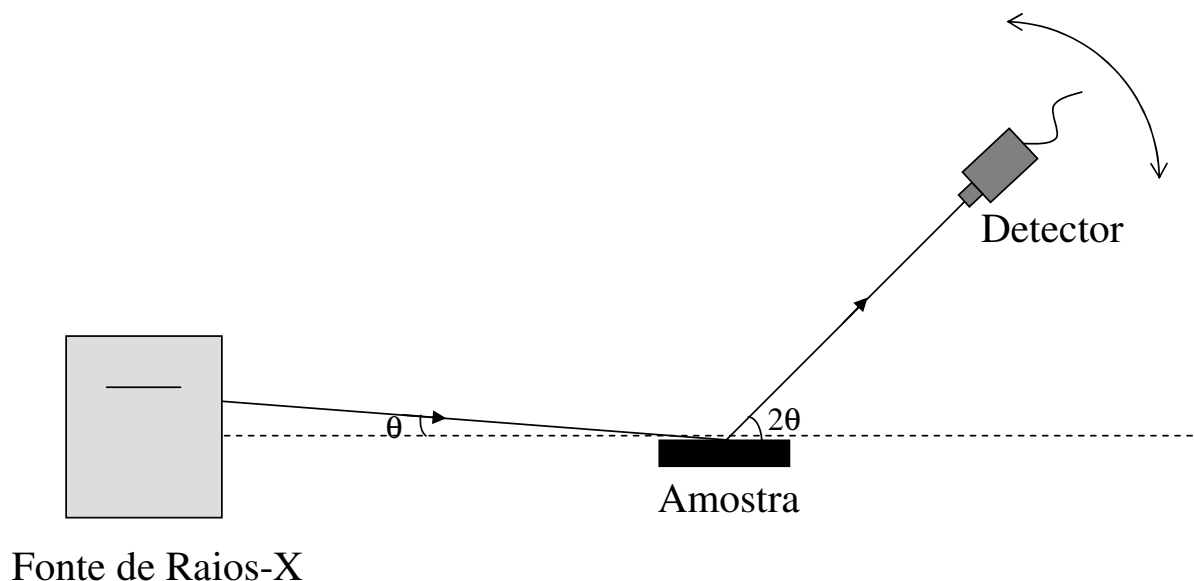


Figura 2.4: Esquema da difração de raios-x em geometria de incidência rasante.

2.2.2. Microdifração de Raios-X

Quando a lei de Bragg é satisfeita pelos planos atômicos de uma amostra, as contribuições desses planos cristalinos podem ser visualizadas e posteriormente as fases identificadas através de uma imagem de difração referente a um material mono ou policristalino e também no caso de um material amorfo. Os principais tipos de figuras de difração que podem ser obtidas destes materiais são exibidas

na figura 2.7.

O princípio de difração é a mesmo utilizado em todas as técnicas citadas anteriormente, o diferencial está em como o sinal da interferência construtiva é detectado e o tamanho do foco do feixe incidente na amostra. No nosso caso, as medidas de microdifração de raios-X foram realizadas junto ao grupo *Microfocus Beamline* da linha ID13 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) em Grenoble na França. Na estação ID13 do ESRF o tamanho do feixe incidente na amostra pode chegar a ordem de microns, o que torna esta técnica uma ferramenta muito importante na caracterização estrutural das nossas amostras, pois permite selecionar e analisar pequenas regiões das estruturas.

Para fazer a identificação das fases presentes em determinadas regiões selecionadas nas amostras durante as medidas, utilizamos um programa chamado de Fit2D [32, 33] que é disponível aos usuários interessados. Mais detalhes sobre o aparato experimental serão mostrados no capítulo correspondente à parte Experimental deste trabalho.

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) surgiu em 1947, na Universidade de Cambridge, construído por Charles Oatley. O MEV se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc, devido a sua vantagem de fornecer informações tridimensionais bastante detalhadas das características microestruturais do material estudado [34, 35].

O aumento máximo conseguido pelo MEV ultrapassa o aumento máximo obtido pelo microscópio ótico (MO), ou seja, uma ampliação da imagem focalizada em torno de 10000 no MEV contra 2000 vezes do MO, mas a grande vantagem do MEV em relação ao MO é sua alta resolução da ordem de 2 a 5 nm. Atualmente existem instrumentos com até 1 nm de resolução, enquanto que no MO é de 0,5 μm . Comparado o MEV com o microscópio eletrônico de transmissão (MET) a grande vantagem do

MEV está na facilidade de preparação das amostras.

Quando um feixe de elétrons de alta energia incide em uma amostra vários processos físicos ocorrem e podem causar outros tantos processos subsequentes. Um esquema das possíveis interações existentes entre o feixe eletrônico e a amostra é mostrado na figura 2.5.

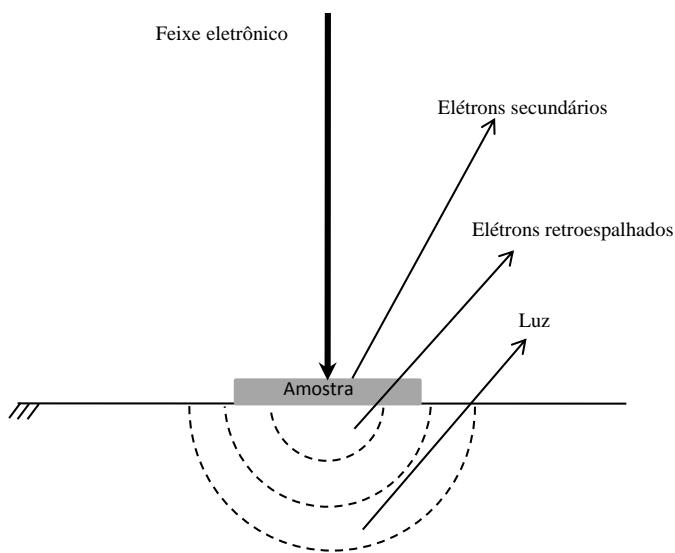


Figura 2.5: Esquema das possíveis interações existentes entre um feixe de elétrons que incide em uma amostra.

Uma parte dos elétrons do feixe incidente colide elasticamente com os núcleos dos átomos da rede da amostra e praticamente com a mesma energia inicial, emergem de volta para o exterior da amostra, sem provocar nenhum outro processo significativo, que não o seu próprio espalhamento superficial. Neste caso, os elétrons são chamados de retroespalhados (*backscattered*). Uma outra interação ocorre com boa parte dos elétrons da rede cristalina. Estes ganham, por colisão com os elétrons do feixe, energia suficiente para se liberar da amostra. Os elétrons libertados são chamados de secundários. A corrente restante de elétrons, que não foi emitida ou retroespalhada pela amostra, é conhecida como corrente absorvida. Estes elétrons promovem várias colisões dentro do material causando diferentes tipos de excitações. Para o nosso propósito as excitações mais importantes são as

que envolvem energias menores, sendo responsáveis pela criação dos pares elétron-buraco.

Os sinais coletados no MEV podem ser originados por duas maneiras: através do feixe de elétrons secundários ou retroespalhados, conforme é mostrado na figura 2.6. No caso do feixe de elétrons secundários as imagens provêm das interações inelásticas entre elétrons e amostra. Nas interações inelásticas ocorre uma perda de energia com pequena mudança de direção no feixe.

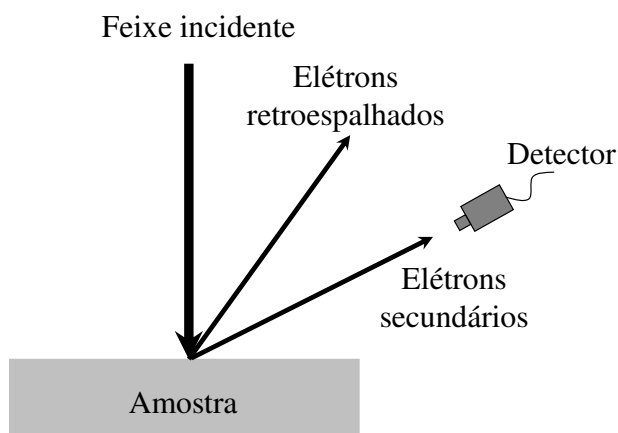


Figura 2.6: Esquema do princípio de funcionamento do MEV.

Por outro lado, as imagens obtidas através do feixe de elétrons retroespalhados provêm de interações elásticas entre elétrons e amostra, fazendo com que haja uma mudança de direção do feixe difratado, mas sem perda apreciável de energia. As imagens observadas por elétrons retroespalhados oferecem um contraste de composição da amostra.

As imagens por elétrons secundários são mais comumente utilizadas em MEV, pois fornecem resultados com maior resolução, com grande profundidade de campo e com uma visualização tridimensional da estrutura observada. Aqui, neste trabalho, utilizaremos a caracterização das imagens geradas por elétrons secundários.

Para o entendimento da emissão de elétrons secundários é fundamental conhecer bem a interação dos elétrons incidentes com os átomos do material bombardeado. Os elétrons são acelerados através

de uma diferença de potencial V_0 , geralmente de 1 à 50 KeV e o feixe eletrônico penetra na amostra, sendo que grande parte da energia é perdida inicialmente através da ionização dos átomos da amostra. Na interação o elétron primário é refletido para fora da amostra, mas só depois de interagir não elasticamente com o átomo da amostra. O elétron interage com os átomos da amostra e perde energia através do processo de ionização por impacto. Os elétrons ejetados tem energia cinética da ordem do elétron incidente. Este processo se repete até que a energia cinética não seja mais suficiente para causar mais ionização. A energia de ionização é tipicamente da ordem de 3 à 8 eV. O processo dura cerca de 10^{-10} segundos. Os elétrons secundários se difundem e vão perdendo energia gradualmente gerando o aquecimento da rede através da geração de fônons. Muitos dos elétrons secundários formados perto da superfície, tem energia cinética maior que a barreira de energia superficial (2 – 6 eV) e tem grande chance de escapar da superfície. Pela faixa de energia utilizada, a perda de energia devido a emissão de radiação pelo elétron incidente no campo coulombiano do núcleo é desprezível. Assim, os elétrons secundários são coletados pelo detector e através de uma fotomultiplicadora podemos obter os resultados mostrados posteriormente. Maiores detalhes de como funciona o MEV serão dados no capítulo sobre a parte Experimental.

2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Em 1924, De Broglie afirmou que partículas podem atuar como ondas, em 1927, Davisson e Germer realizavam experimentalmente a difração de elétrons confirmando as previsões de De Broglie (dualidade onda/partícula do elétron). Em 1932, Knoll e Ruska, tiveram a idéia de usar os elétrons para gerar imagens, pois estes possuem cargas elétricas, portanto, poderiam ter sua trajetória alterada por lentes magnéticas, assim criaram o primeiro microscópio eletrônico, que era do tipo transmissão (MET) [35–37].

Nesse tipo de microscópio o feixe de elétrons deve atravessar uma amostra muito fina, ou pelo

menos que seja "transparente" aos elétrons [38, 39]. As interações do feixe com os átomos da amostra geram uma imagem da figura de difração de uma fase presente no material e consequentemente, pode-se determinar a estrutura cristalina de cada fase constituinte do material.

O MET possibilitou o estudo de micro regiões da ordem de $1\ \mu\text{m}$ por difração de elétrons. Toda marca ou mancha ("spot") de difração obtida no MET representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano hkl no espaço real. Um ponto h,k,l da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano hkl e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento dentre os planos hkl do espaço real. O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. A figura 2.7 mostra os principais tipos de figuras de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos.

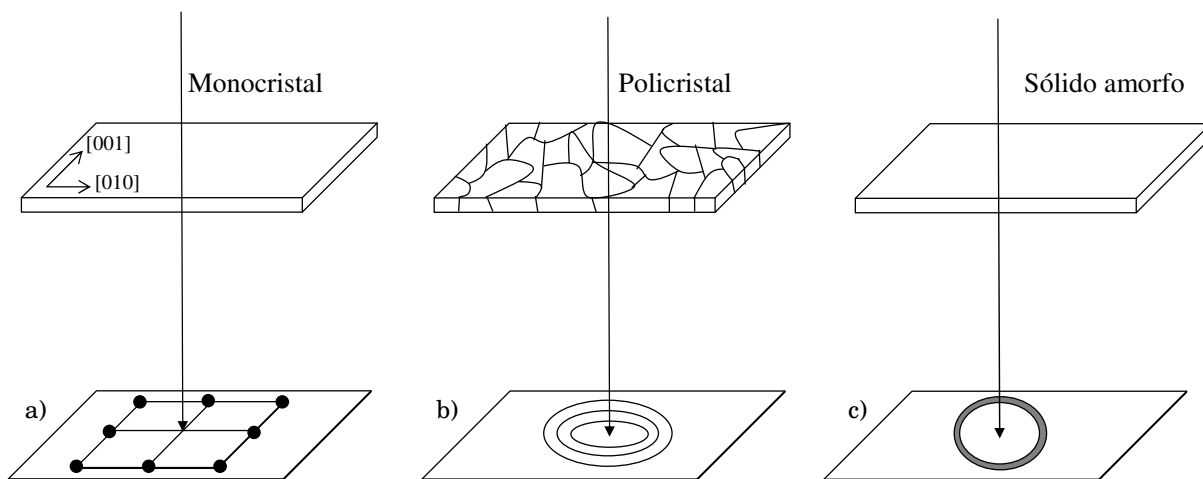


Figura 2.7: Tipos característicos de figuras de difração: a) região monocristalina, b) região policristalina e c) região amorfa.

Os elétrons, após atravessarem a amostra, chegam a uma tela fluorescentes onde formam uma imagem visível sobre uma chapa fotográfica chamadas de micrografias. Os elétrons desviados por certas estruturas da amostra não contribuirão para formar a imagem e aparecem escuras e são cha-

madras de elétron-densas. Uma pequena percentagem de elétrons aparecerão em diversas tonalidades de cinza.

2.5. Espectroscopia por Energia Dispersiva

Em 1913 Moseley observou que a frequência de emissão dos raios-X característicos é função do número atômico dos elementos presentes na amostra. Esta descoberta deu origem a técnica de análise espectroquímica, na qual os elementos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios-X emitido pela amostra. A partir da interação entre o feixe eletrônico e a amostra é possível determinar a composição química de certas regiões da amostra. A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) de raios-X é uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1 – 2% dos elementos presentes na amostra.

Da interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra o feixe de raios-X pode ser gerado de duas maneiras: por excitação de raios-X (*Bremsstrahlung*) ou raios-X contínuos e ainda por ionização de camadas internas, dando origem a emissão dos raios-X característicos. Estas radiações dão origem a um componente característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o *background*, formando assim dois diferentes componentes do espectro de raios-X.

Quando um elétron com determinada energia é desacelerado pela interação com o núcleo pesado da amostra, a energia que ele perde aparece sob a forma de radiação como um fóton de raios-X. O elétron interage com o núcleo carregado através do campo coulombiano, transferindo quantidade de movimento para o núcleo e a desaceleração resultante causa a emissão do fóton. A massa do núcleo é tão grande que a energia que ele adquire nesta colisão com o elétron pode ser considerada desprezível. Os elétrons do feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões e em geral um elétron chegará ao repouso apenas depois de uma a várias colisões. Os raios-X assim

produzidos pelos elétrons constituem o espectro contínuo, também conhecido como *bremsstrahlung*. A figura 2.8 apresenta a forma geral do *background* contínuo. O espectro contínuo se estende desde os raios-X com energia zero, até os raios-X com energia igual a energia total do elétron incidente. Esta energia corresponde ao feixe de elétron que perdeu toda a sua energia num único evento. A intensidade do *background* é função do número atômico (Z) e da corrente (i) do feixe. Seu valor é zero para a energia do elétron incidente E_0 e aumenta a medida que a energia diminui.

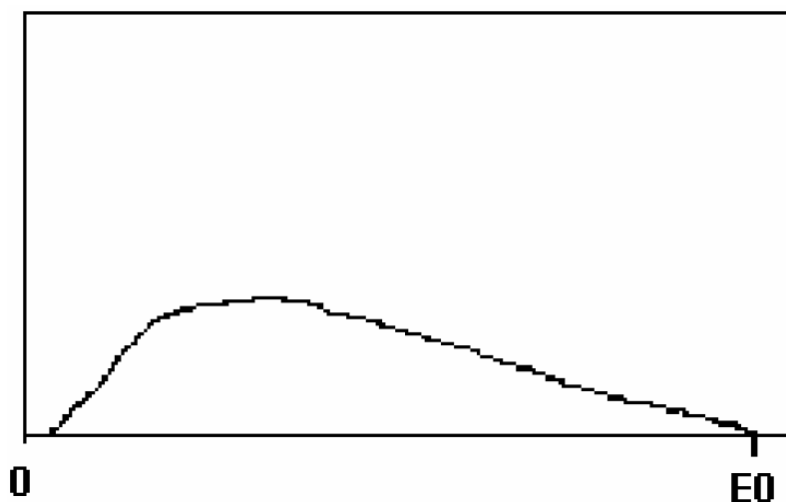


Figura 2.8: Diagrama esquemático da variação da intensidade do espectro contínuo com a energia.

A interação inelástica entre o feixe primário e os elétrons de camadas mais internas do átomo causa a retirada do elétron do átomo, ou seja, o átomo se caracteriza como ionizado. Esta ionização irá resultar na formação da radiação característica do átomo. Na técnica EDS os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do baixo número atômico, Z , (baixa energia) para elevado Z (alta energia), conforme veremos nos resultados apresentados posteriormente neste trabalho. A partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas que envolvem a composição da amostra em escala microscópica.

2.6. Catodoluminescência

O fenômeno de catodoluminescência (CL) foi inicialmente analisado por Thomson em meados de 1879 para estudar os então chamados "raios catódicos". Com a subsequente descoberta de diferentes materiais que possuíam a característica de luminescer quando bombardeados por um feixe de elétrons, a CL passou a ser estudada e utilizada na análise destes materiais, uma vez que se notou uma correlação entre o sinal de CL e algumas características do material observado.

As excitações mais importantes para o nosso estudo são as que envolvem energias menores (poucos eV), sendo responsáveis pela criação dos pares elétrons-buracos, ou de forma semelhante, pela geração de portadores minoritários em excesso. Uma forma de estimar o número de pares gerados é através da detecção dos fótons emitidos nos processos de recombinação radiativas subsequente, ou seja, por CL. Existem dois tipos de CL: extrínseca e intrínseca. Fala-se em CL extrínseca quando se trata da emissão de fótons provenientes de átomos de impurezas no cristal, ou seja, transições que envolvem energias menores, porém próximas da energia da banda proibida do material (*gap*), como é representado na figura 2.9a). Quando os fótons forem provenientes de recombinações entre banda de condução e banda de valência próprias do semiconductor, a CL é dita intrínseca (figura 2.9b) [40].

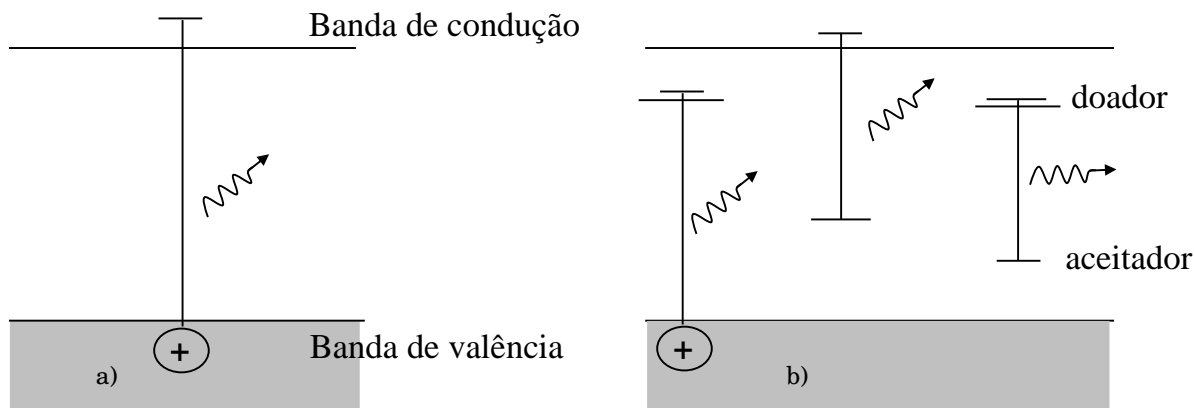


Figura 2.9: Esquema das transições possíveis entre os vários níveis de energia de um semiconductor. a) transições do tipo intrínseca e b) transições envolvendo níveis de impurezas.

Em alguns casos, composto III-V por exemplo, quando o nível de dopantes atinge concentrações da ordem de 10^{18} por cm^3 , as funções de onda associadas aos átomos de impurezas, começam a se sobrepor significativamente, e formam bandas de impurezas. Se estes níveis forem muito próximos a banda de condução (no caso de impurezas doadoras) ou a banda de valência (impurezas aceitadoras), estes e a respectiva banda adjacente podem se sobrepor, formando semicondutores que permitem a variação da largura da banda proibida em função da concentração de impurezas [41, 42]. Portanto, a energia e consequentemente o comprimento de onda, da maioria dos fótons emitidos por estes materiais varia com a concentração.

Uma outra distinção que há nos processos de CL é a recombinação direta e indireta. As recombinações diretas são aquelas que ocorrem sem transferência considerável na quantidade de movimento do elétrons para a rede, ou vice-versa. Neste caso, o valor do vetor de onda \vec{k} é mantido praticamente constante durante o fenômeno, o que significa que a partícula mantém sua posição na rede recíproca. Nas recombinações indiretas existe a emissão ou absorção de fônons, causando uma mudança sensível na quantidade de movimento final em relação ao inicial do elétron. É claro que estas recombinações envolvem posições iniciais e finais diferentes. Uma maneira de diferenciar os processos de recombinação é através da existência de estados localizados, com níveis de energia intermediária ao valor da energia de banda proibida e por isto conhecidos como níveis profundos. A estatística de recombinações envolvendo estes centros (*traps*) oriundos de defeitos cristalinos, foi estudada por Shockley [43], no caso em que estes possuíam uma seção de captura efetiva: significando que os processos de recombinação são realizados por etapas, fazendo uso dos níveis de energia intermediários não permitindo a emissão de fótons. Pode-se ocorrer também o processo de recombinação radiativa através de aniquilação de pares com a consequente emissão de um fóton, sendo que os portadores envolvidos neste processo estão em níveis próximos aos da banda de condução e de valência. O principal fator para o mecanismo de formação de contraste na imagem de CL formada com o MEV é a emissão de

fótons.

O tipo de sinal de CL coletado para as nossas análises foram de CL não dispersiva em comprimento de onda, ou seja, se colocarmos entre a amostra e o detector um sistema monocromador conseguimos selecionar uma faixa de energia fotônica de interesse e analisar o espectro da radiação emitida. Este tipo de detecção do sinal é conhecido como CL espectral.

Resumidamente, temos que a energia incidente na amostra pelo feixe de elétrons também pode ser liberada da amostra sob a forma de luz (fótons). O fóton de luz é originado em transições eletrônicas de baixa energia, isto é, transições da banda de condução para a banda de valência ou pela desexcitação de átomos ou moléculas. Neste processo de emissão de luz, que é chamado de CL, os elétrons da camada externa são envolvidos. Contudo, a capacidade de um material emitir ou não luz como resultado de um bombardeamento eletrônico, irá depender da sua estrutura e da sua transparência em relação ao comprimento de onda envolvido.

2.7. Excitação a Dois Fótons

A primeira idéia sobre a técnica de excitação a dois fótons foi descrita em 1931 na tese de doutorado de Maria Göppert-Mayer. O conceito de excitação de dois fótons é baseado no conceito de que dois fótons de baixa energia podem promover a emissão de fótons num evento quântico, resultando na fluorescência de uma estrutura. Para entendermos o conceito utilizado na técnica de excitação a dois fótons um esquema é mostrado na figura 2.10. O feixe de luz incide sobre a amostra. Cada elétron que está no estado fundamental recebe uma quantidade de energia não suficiente para levá-lo a um estado excitado. Em seguida, um segundo fóton, proveniente do feixe de luz, fornece uma quantidade de energia que somada a anterior permite a transição para um de seus estados excitados. Após isto, o elétron decai entre os seus diferentes estados excitados, emitindo um fóton ao voltar para o seu estado fundamental [44]. A emissão fluorescente é registrada no comprimento de onda de 353 nm

(luz verde).

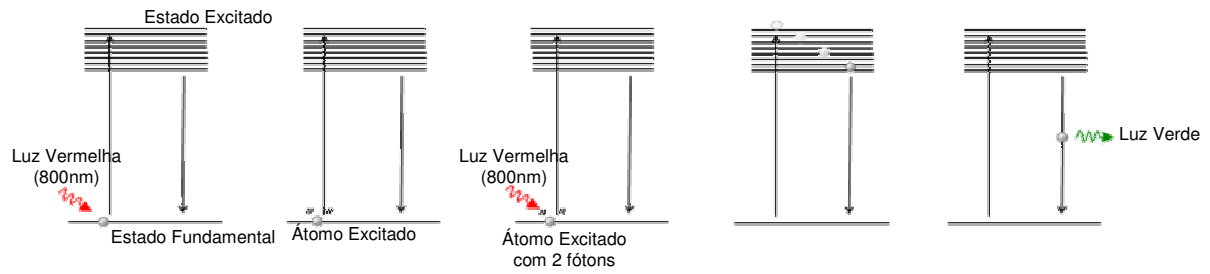


Figura 2.10: Representação do fenômeno ocorrido na técnica de caracterização óptica feita por espectroscopia de excitação a dois fótons.

O aparato experimental, bem como os resultados obtidos utilizando esta técnica serão mostrados nas seções 3.8 3.8.6 e 4.3, respectivamente.

3

EXPERIMENTAL

Iniciaremos este capítulo com a descrição das amostras crescidas no desenvolvimento deste trabalho, bem como apresentaremos suas condições de crescimento. Em seguida, mostraremos as montagens experimentais utilizadas para as caracterizações estruturais e ópticas das amostras.

3.1. Amostras

As amostras que utilizamos neste trabalho foram crescidas pela técnica MOCVD (descrita na seção 2.1). O principal objetivo do crescimento é obter estruturas 3D que contenham micro/nano cristalitos de nitreto de gálio e também fios semicondutores distribuídos homogeneamente na superfície de um substrato. A estrutura de banda do GaN permite emissão de luz no comprimento de onda $\lambda = 365$ nm, possibilitando uma vasta aplicação em dispositivos opto-eletrônicos e micro/nano sensores. Contudo, são usados atualmente em aplicações em visores, iluminação, leitores de DVD, painéis e aparelhos eletrônicos em geral [14, 16]. Além destas aplicações tecnológicas existe também a possibilidade de implementar estes materiais, desde que sejam crescidos na escala nanométrica, na área da Biolo-

gia/Medicina como sondas fluorescentes [1, 2] e como nanosensores utilizados na prevenção e detecção de doenças [3], contaminações viróticas e outras enfermidades graves, com altíssima precisão.

Duas estruturas do GaN cristalino são conhecidas: a estrutura GaN-hexagonal tipo *wurtzita* e GaN-cúbico tipo *zincblende*, ilustradas na figura 3.11a) e b), respectivamente. O monocristal mais predominantemente encontrado é a fase GaN-hexagonal. Entretanto, como veremos nos resultados, ambas as fases foram encontradas nas amostras analisadas neste trabalho por microdifração de raios-X. O ponto de fusão para as duas fases acontece acima de 2500K e os parâmetros de rede já são bem conhecidos [45–47] e confirmados por simulações [48]. Os valores para o GaN hexagonal são: $a = b = 3,1887\text{\AA}$ e $c = 5,1853\text{\AA}$, já para a fase cúbica: $a = b = c = 4,5019\text{\AA}$. Dependendo do material utilizado como substrato para o crescimento das amostras estes parâmetros podem ficar descaçados em até 16% dos valores citados acima [47].

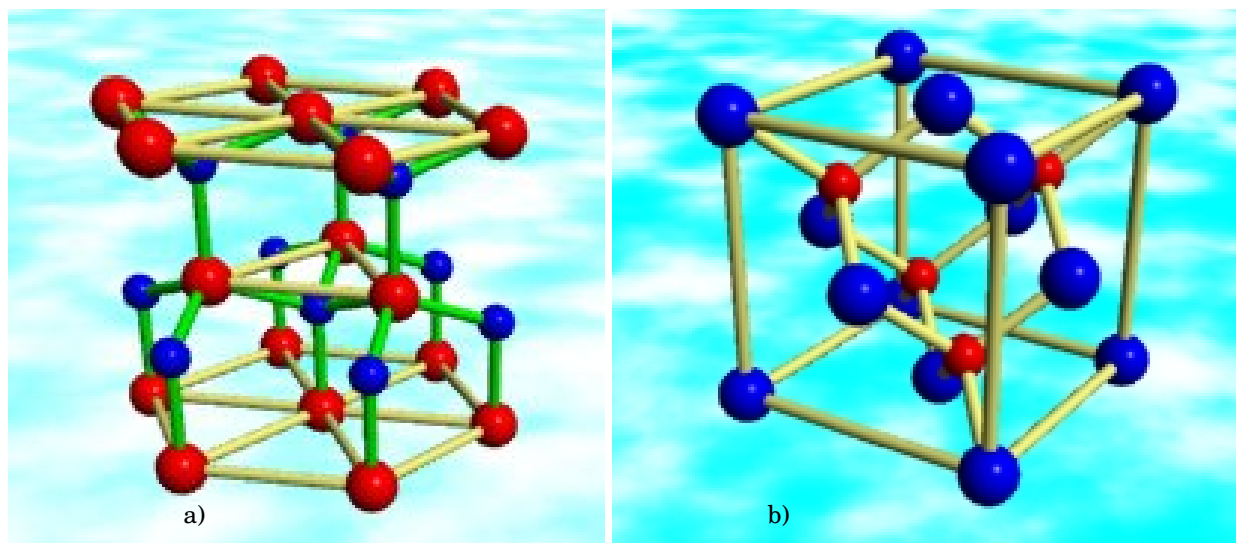


Figura 3.11: Estruturas GaN. a) fase hexagonal e b) fase cúbica [49].

No caso dos fios semicondutores obtidos neste trabalho, eles são constituídos de óxidos de cobre (CuGa_xO_y) e GaInP. Os óxidos de cobre, como CuO e CuGaO_2 (delafossita) e o GaInP são materiais interessantes por possuírem larga banda de energia (*gap*) para aplicação de emissão óptica entre os

semicondutores não-nitretados III-V [18–21].

As ligas $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ (Energia de $gap=1,9\text{eV}$ à 300K) é uma rede casada com o substrato de GaAs, o que o torna um material atrativo para dispositivos de poço quântico de larga banda de energia, onde pode-se controlar a largura da banda variando a quantidade de um dos elementos da liga. Um exemplo de aplicação deste tipo de material é o laser de diodo vermelho [50]. Esta "manipulação" da largura de banda tem incentivado muito os estudos das características estruturais da banda do GaInP. A fim de se obter fios de GaInP sobre diferente tipo de substrato, utilizou-se o InP policristalino de InP para o crescimento original de fios quânticos, a partir da exposição destes substratos ao fluxo de TMGa.

Uma breve descrição das estruturas 3D crescidas e analisadas neste trabalho será apresentada na próxima seção.

3.2. Fabricação das amostras

Todas as estruturas 3D foram produzidas na Universidade de Bourgogne em Dijon na França, junto ao grupo de Camadas Finas e Nanoestruturas do Prof. Dr. Marco Sacilotti. As amostras obtidas foram crescidas utilizando a técnica MOCVD, descrita na seção 2.1, sendo que a pressão e temperatura de crescimento foram variadas de 100 a 760 Torr e de 650 a 750°C , respectivamente. Variando-se o tipo de substrato a rotina do crescimento foi sempre mantida usando trimetil gálio (TMGa) como OM num fluxo de 1 centímetro cúbico por minuto (sccm - *standard cubic centimeter per minute*) e nitrogênio (N_2) como gás portador com fluxo de 2 ou 5 litros por minuto (slm - *standard liter per minute*). O tempo de fluxo de TMGa sobre o substrato aquecido variou entre 5 e 15 minutos [6]. Um esquema do crescimento com as possíveis estruturas obtidas é mostrado na figura 3.12.

Antes do crescimento das amostras os substratos foram convencionalmente limpos com a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, numa proporção de 6/1/1 e em seguida enxaguados com água deionizada e

posteriormente secos com um fluxo de N_2 .

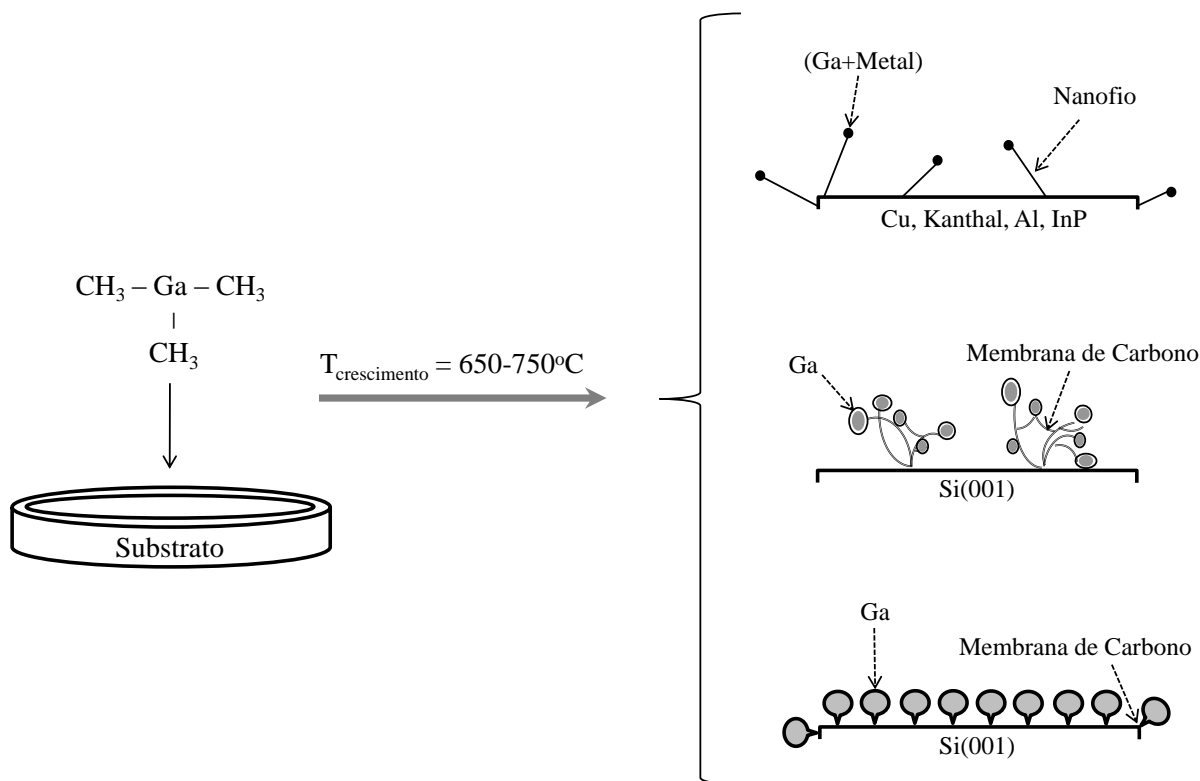


Figura 3.12: Representação dos diferentes tipos de estruturas possíveis de serem obtidas através do crescimento MOCVD.

Uma possível comparação do crescimento realizado neste projeto com o método de crescimento por Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [51–57] pode ser feita. Este último método é bastante utilizado para a fabricação de micro/nanomaterias 3D a partir de uma partícula ou aglomerado metálico depositado sobre o substrato. Tal partícula atua como uma "semente" catalisadora do crescimento das estruturas. Atualmente, um modelo aceito para explicar como acontece o processo de crescimento e desenvolvimento das estruturas nesta técnica é que a partícula metálica catalisadora funciona como um nutriente para o crescimento. Acredita-se que os nutrientes, na fase gasosa, se difundem para dentro da partícula metálica e inicia-se então o desenvolvimento da estrutura [51, 55, 56]. A figura 3.13 mostra esta possibilidade de construção das estruturas 3D na técnica VLS.

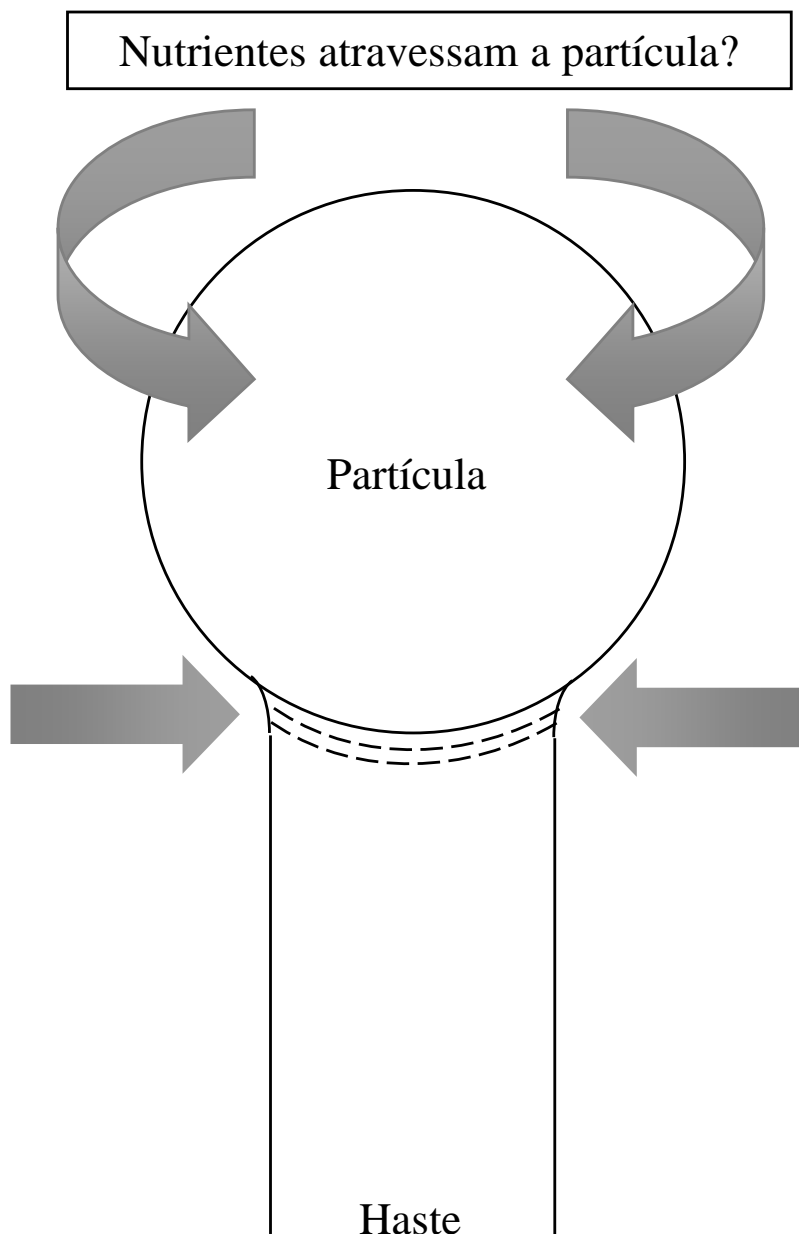


Figura 3.13: Durante a técnica VLS os nutrientes alimentam o crescimento através do aglomerado metálico ou do menisco?

No nosso caso, usando a técnica de MOCVD para o crescimento das amostras, não utilizamos nenhuma partícula metálica como catalisador, a reação entre o substrato e as moléculas do OM utilizado já faz este papel [6] e as estruturas 3D são formadas.

Após os crescimentos, algumas das amostras foram submetidas ao processo de nitretação sob atmosfera de NH_3 , variando a temperatura de $650\text{--}750^\circ$, durante 1–2 horas. O objetivo em submetê-las a este procedimento é de transformar total ou parcialmente o gálio contido nas estruturas em GaN. Diferentes morfologias de estruturas podem ser obtidas, dependendo do tipo de substrato utilizado, das condições de temperatura e do fluxo de gás portador.

Na figura 3.12, por exemplo, quando utilizamos um substrato metálico (Cu) para fazer o crescimento das amostras, obtemos as estruturas do tipo cetro, já com substrato de Si ou isolante temos a presença de balões que crescem na direção perpendicular ao substrato. E ainda, utilizando substrato de Si ao diminuir o fluxo de gás portador para 4 slm durante o crescimento, a morfologia resultante favorece o crescimento das estruturas 3D que denominamos do tipo neurônio.

3.3. Amostra: Nanofios de $\text{CuGa}_x\text{O}_y/\text{Cu}$

Óxidos de cobre como CuO e CuGaO_2 são materiais que possuem uma largura de *gap* que pode ser ajustada conforme as condições de crescimento para favorecer especiais aplicações ópticas [18–21]. Uma estrutura em formato de nanofios composta por uma haste na fase CuGa_xO_y e uma terminação metálica de Ga e Cu, foi crescida sobre substratos de cobre através da técnica MOCVD. Utilizou-se uma grade de difração de Cu usada em MET fabricada pela SPI-Grids-USA apenas para facilitar a posterior caracterização estrutural por MET. A pressão e a temperatura de crescimento foram de 700 Torr e $600\text{--}700^\circ\text{C}$, respectivamente. O fluxo do OM trimetil gálio, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, foi mantido em 1 sccm e do gás portador, N_2 , foi de 5 slm [6, 30]. Uma das amostras foi crescida durante 5 minutos, enquanto que a outra durante 15 minutos. Um esquema destas amostras obtidas com formato de cetros de $\sim 10\text{ nm}$ de diâmetro e $\sim 100\text{ nm}$ de comprimento é mostrado na figura 3.14[13].

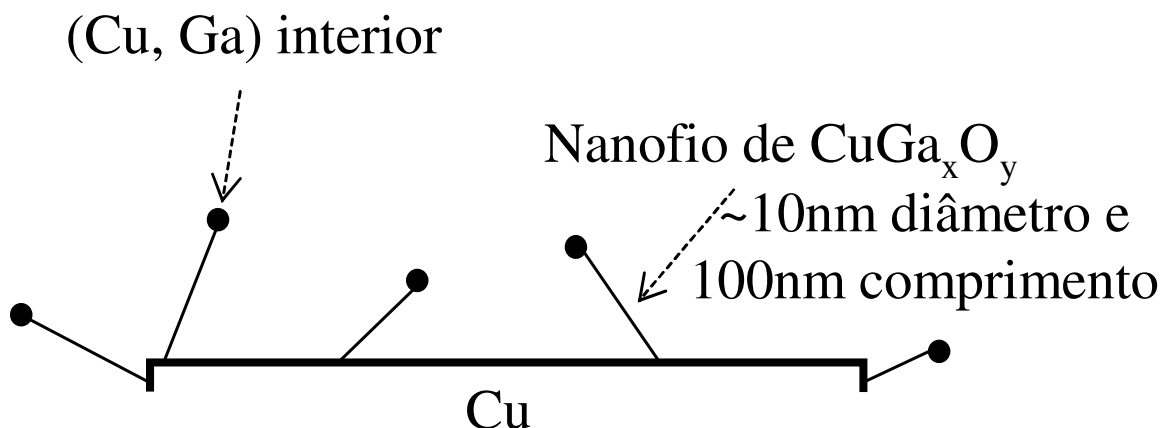


Figura 3.14: Esquema dos cetros obtidos em substrato de grade de difração de Cu.

3.4. Amostra: Estruturas do tipo Balão/Si

Os materiais pertencentes ao grupo III-V da tabela periódica, quando nitretados apresentam emissão de luz no espectro ultra-violeta ao visível, o que os tornam muito interessantes na aplicações de dispositivos opto-eletrônicos[14–16, 58]. Com o objetivo de contribuir com o desenvolvimento de novos materiais foi feito um crescimento, através da técnica MOCVD, sobre substrato de Si(001) durante 15 minutos com fluxo de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ de 1 sccm e nitrogênio (gás portador) de 5 slm e temperatura a 650°C . Após o crescimento a amostra foi nitretada usando NH_3 como fonte, num reator convencional CVD à 650°C com duração de 1 hora [5, 6, 30]. A estrutura resultante apresentou uma morfologia semelhante a um balão revestido por membranas de carbono amorfo com a presença de Ga líquido no seu interior. Estas membranas foram observadas por MET antes e após o processo de nitretação, como veremos nos resultados obtidos. Uma representação da estrutura tipo balão obtida nestas condições de crescimento é mostrada na figura 3.15. Acredita-se que o Ga entra no volume do balão por difusão e o carbono existente no crescimento faz a constituição da membrana.

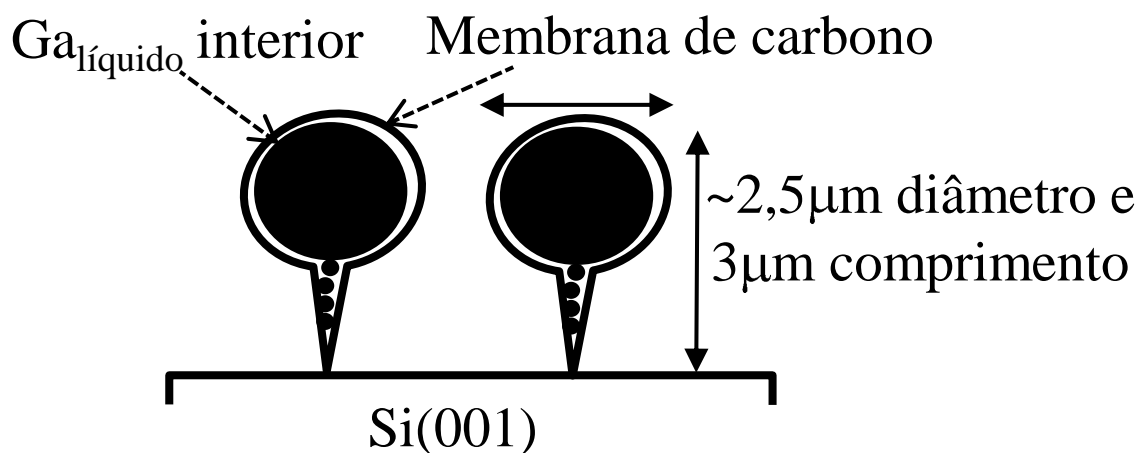


Figura 3.15: Esquema do crescimento possível ocorrido durante a fabricação das estruturas do tipo balão.

3.5. Amostra: Estruturas tipo Neurônio/Si

Uma estrutura, denominada neurônio devido a sua semelhante morfologia aos neurônios, foi crescida sobre substratos de Si(001) a uma pressão de 700 Torr, temperatura variando entre 550 – 650°C, durante 5 – 10 minutos, nas mesmas condições de crescimento que a amostra do tipo balão citada anteriormente. A diferença entre a fabricação destas duas amostras está na diminuição do fluxo do gás portador (N_2) para 2 slm no caso dos neurônios. Uma representação desta estrutura pode ser observada na figura 3.16. A estrutura neurônio é formada por interconexões de C amorfo, cujas terminações são constituídas por bolsas de Ga, como veremos no capítulo de resultados.

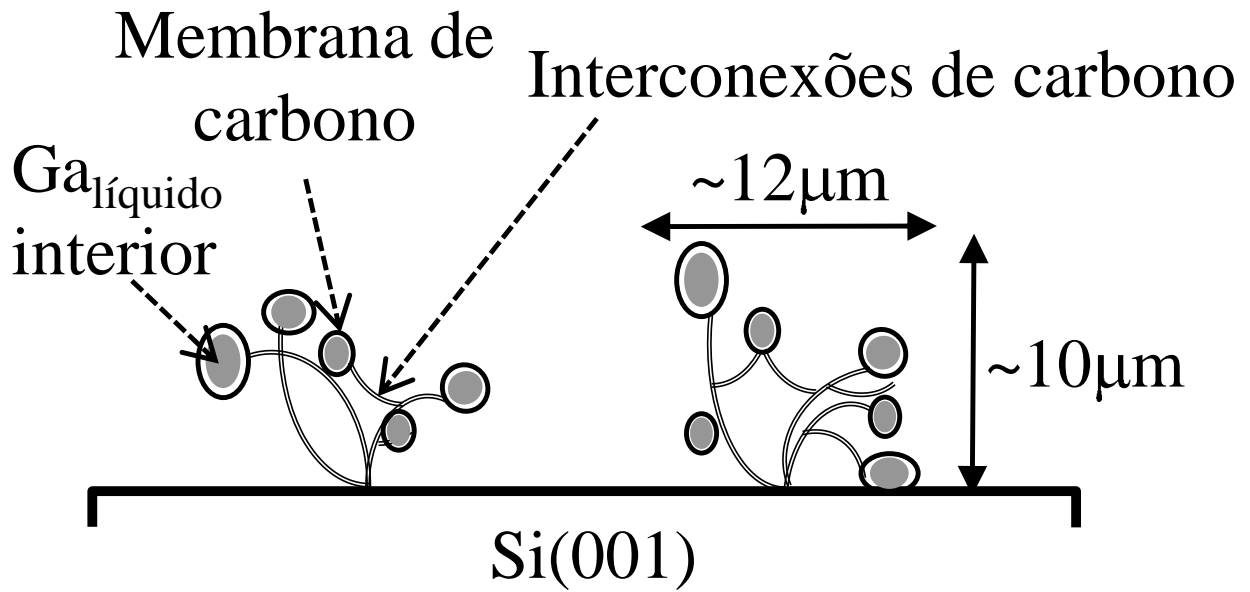


Figura 3.16: Representação das estruturas do tipo neurônio crescidas sobre substrato de Si(001) por MOCVD.

3.6. Amostra: Estruturas tipo Bambu/InP

Utilizando as mesmas condições de crescimento, descritas na seção 3.2, a uma temperatura de $650 - 750^{\circ}\text{C}$ com o fluxo de N_2 a 5 slm, durante 15 minutos sobre substratos policristalinos de InP conseguimos obter estruturas do tipo bambu [7], que crescem sem nenhuma orientação preferencial, pois estamos utilizando um substrato policristalino. Os bambus possuem as hastes constituídas por monocristais de GaInP e apresentam nódulos ao longo de seu comprimento. O nódulos do bambu são formados por discos monocristalinos de GaInP rotacionados de 60° um em relação ao outro, porém todos os discos apresentam uma mesma direção de crescimento ($\langle 111 \rangle$) ao longo da haste do bambu. Já na parte superior observa-se o acúmulo dos metais Ga e In, formando uma pequena terminação esférica, como se pode ver no esquema da figura 3.17. Nesta estrutura o Ga provém do organometálico TMGa e o In e P da evaporação do substrato, como mostraremos em mais detalhes no capítulo de resultados.

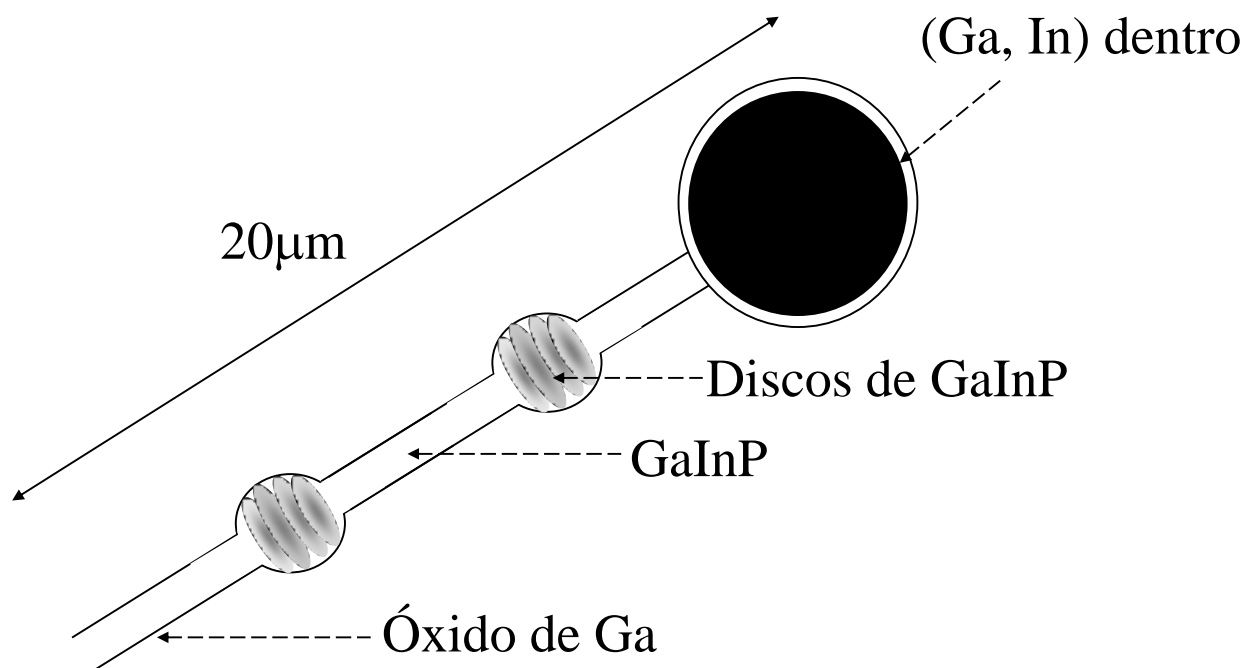


Figura 3.17: Representação das estruturas do tipo Bambu obtidas sobre substrato de InP por MOCVD.

3.7. Amostra: Tipo Cetro/MOS (Al/Si)

Com as mesmas condições de crescimento da estrutura tipo balão e neurônio, utilizando substratos MOS (Al/SiO₂/Si: metal, óxido- semiconductor) preparado pelo processo de fotolitografia, numa espessura de 0,1μm de Al e também de SiO₂ sobre Si(001) [59, 60], à temperatura de 650°C durante 5 minutos, obtivemos a amostra denominada de estrutura tipo cetro/MOS.

O processo de fotolitografia a que foi submetido o substrato, funciona pela incidência de luz através de uma máscara de modo a gerar o desenho padrão da máscara quimicamente marcado na superfície do substrato. A função da luz é alterar a estrutura química do referido substrato. Dependendo do tipo de fotolitografia, a parte iluminada ou a parte sombreada do substrato químico é retirada através de lavagem, no passo seguinte do processo. Seja qual for o caso, o resultado final é um padrão nitidamente desenhado sobre o substrato. A idéia é rigorosamente idêntica à empregada na

fabricação das antigas placas de circuito impresso, em que o metal era corroído por ácido, deixando apenas as trilhas metálicas que eram protegidas por uma máscara apropriada, e que tinha o mesmo desenho das trilhas do circuito desejado.

O primeiro passo realizado no processo de fotolitografia é a aplicação de dióxido de silício (SiO_2) sobre o substrato de Si, através da exposição do wafer a gás e calor extremo. No passo seguinte, o wafer é coberto por uma substância fotossensível, que é solúvel quando exposta à luz ultravioleta. A nossa máscara (com desenho de figuras mosaicas) é aplicada e o wafer é exposto à luz ultravioleta. A parte solúvel da substância fotossensível é removida usando o solvente, e então, partes da camada de dióxido de silício que foi revelada é removida em um processo chamado *etching* (remoção). O resto da camada fotossensível é também removido, e temos então, agora, o wafer com uma camada de dióxido de silício com o formato da máscara selecionada.

Após esses passos, um processo de dopagem (ou ionização) acontece. Nesse processo de dopagem, áreas expostas do wafer são bombardeadas com vários íons, para alterar a forma como essas áreas conduzem eletricidade. As áreas expostas serão transformadas em semicondutor do tipo p (carga positiva) ou o tipo n (carga negativa), dependendo do elemento químico usado: fósforo, antimônio e arsênico são geralmente usados para criar semicondutores do tipo n, enquanto que bromo, índio e gálio são geralmente usados para criar camadas de semicondutor p. O empilhamento de camadas com materiais do tipo p e n é que criarão os transistores. O processo de aplicação das camadas e máscaras é repetido, seguindo rotina (*layout*) da próxima máscara. Um metal, no nosso caso o alumínio, é então aplicado ao wafer, preenchendo eventuais buracos que foram criados para fazer a conexão elétrica entre as camadas.

Após o crescimento a amostra foi submetida ao processo de nitretação durante 1–2 horas com temperatura entre 650 – 750°C. A figura 3.18a) mostra a imagem do substrato com $\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$ utilizado nos crescimentos das estruturas do tipo cetro/MOS e ainda em b) uma representação da estrutura

cetro/MOS obtida por MOCVD. Nota-se que as estruturas crescem, preferencialmente, sobre as figura mosaicas de Al/SiO₂ do substrato. A estrutura cetro/MOS de $\sim 7\mu\text{m}$ é formada por uma haste composta de óxidos de Ga, GaN (obtido após o processo de nitretação), Si, Al e uma esfera metálica. Maiores detalhes das amostras serão apresentados posteriormente no capítulo de resultados.

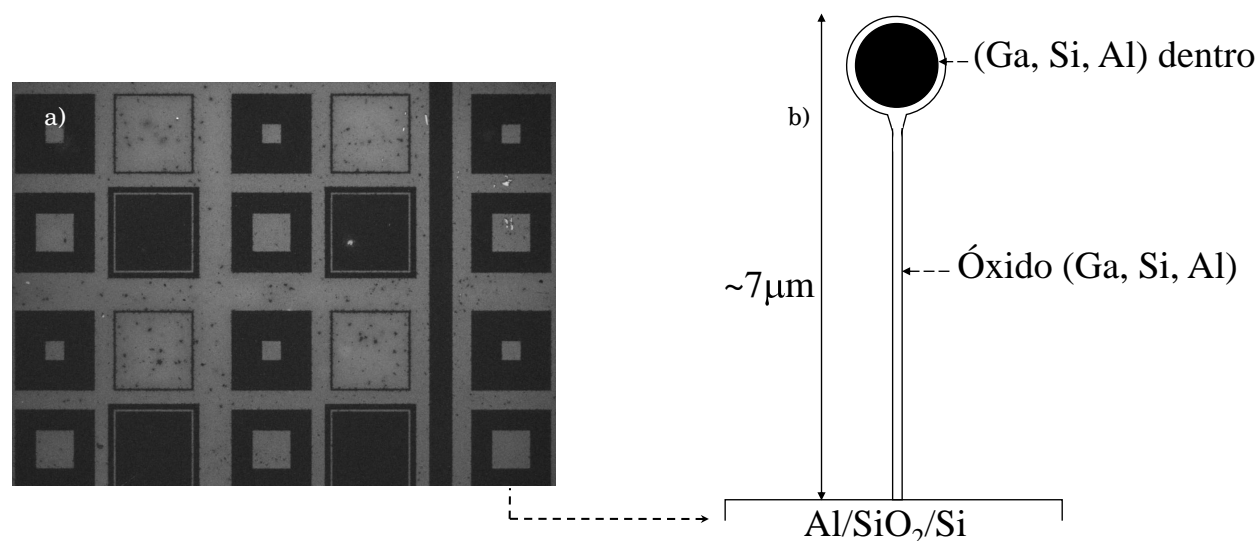


Figura 3.18: a) Imagem ampliada em 5 vezes do substrato de Al/SiO₂/Si utilizado nos crescimentos das estruturas do tipo cetro/MOS. b) Representação das estruturas cetro/MOS obtidas por MOCVD.

3.8. Geometria das Montagens Experimentais

3.8.1. Difração Rasante de Raios-X

A difração de raios-X sob geometria de incidência rasante foi realizada em um difratômetro de alta resolução fabricado pela Philips, modelo X-Pert MRD, com um tubo de raios-X de cobre e foco linear. Faz parte da óptica para o feixe incidente uma fenda Soller de 0,1mm, uma fenda de 1/32° de divergência e um atenuador de folha de Ni. O feixe difratado passa através de um colimador de feixe paralelo, uma fenda de espalhamento de 0,1mm, e finalmente, incide em um monocromador plano de grafite antes de alcançar o detector quântico de radiação, conforme mostra a figura 3.19. A

tensão de aceleração e corrente usadas no experimento foram 40 kV e 40 mA, respectivamente. O ângulo de incidência rasante, θ , foi ajustado para cada experiência entre os valores 1 e 5° , e mantido fixo durante toda a medida, enquanto que o passo de varredura do detector foi de $0,02^\circ$ em todas as medidas realizadas.

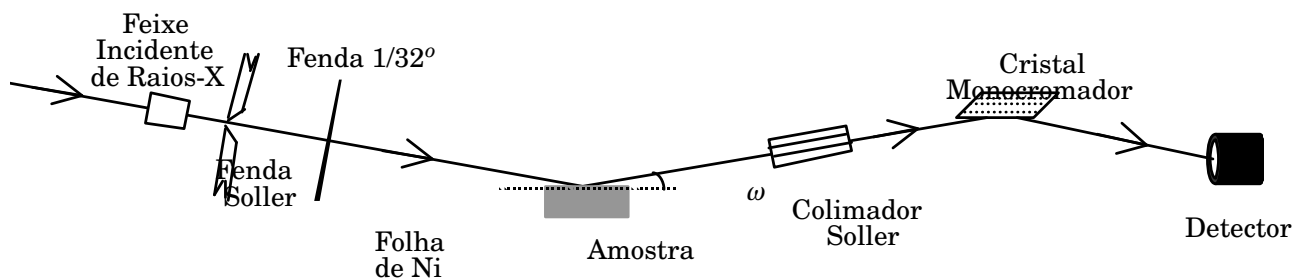


Figura 3.19: Arranjo experimental para as medidas de difração rasante de raios-X.

Antes de dar início as medidas, a altura da amostra e as coordenadas do goniômetro são levados ao ponto zero ($2\theta = \omega = 0$) e foram precisamente ajustados para permitir o alinhamento das amostras e garantir os melhores resultados. Uma fotografia do equipamento utilizado é mostrada na figura 3.20.



Figura 3.20: Fotografia do equipamento utilizado para as medidas de difração de raios-X em geometria rasant, modelo X'Pert-MRD da Philips.

3.8.2. Microdifração de Raios-X

O feixe de radiação síncrotron utilizado na estação ID13 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), Grenoble, França é monocromatizado por um monocromador de duplo cristal de Si(111), ajustado num comprimento de onda $\lambda = 0,97493\text{\AA}$ e focalizado, por lentes, a uma dimensão de $300 \times 300\text{nm}^2$ na posição da amostra. Um esquema do arranjo experimental utilizado durante as medidas de difração é mostrado na figura 3.21. Os sinais que formam a imagem de difração são coletados por uma câmera CCD MAR165, e cada imagem apresenta tamanho e resolução de $78,94 \times 78,94\mu\text{m}^2$

e 2048×2048 pixels. A distância entre a amostra e o detector é de aproximadamente 140 mm e o diâmetro do detector é de 165 mm.

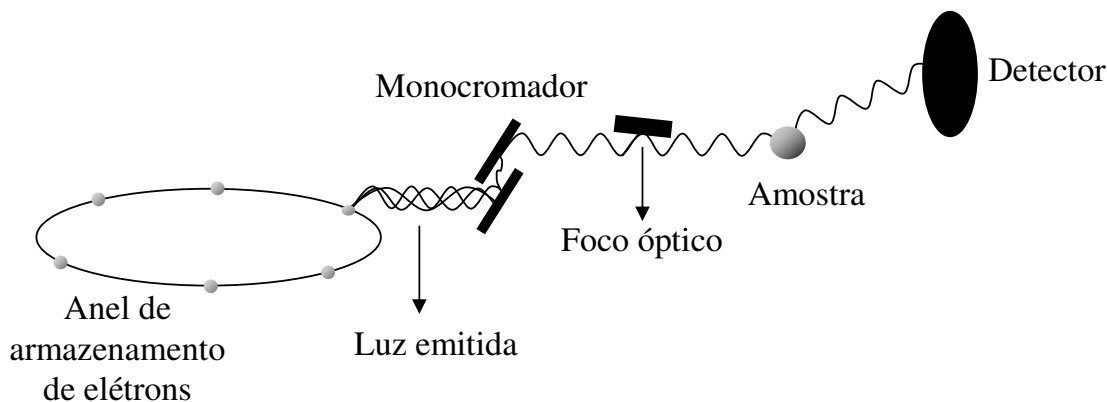


Figura 3.21: Arranjo experimental utilizado no ESRF para as medidas de difração de raios-X.

3.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV, conforme pode ser visto na figura 3.22, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico - sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e de visualização da imagem [61].

Na coluna ótico-eletrônica ficam localizados: o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários; as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários; as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

O objetivo do sistema de lentes do MEV, situado logo abaixo do canhão de elétrons, é o de demagnificar a imagem do "crossover" (d_o 10-50 μm no caso das fontes termoiônicas) para um tamanho final de 1nm - 1 μm ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação da ordem de 10000 vezes.

No caso do sistema de emissão eletrostáticas, como o tamanho da fonte já é pequeno, essa redução é da ordem de 10-100 vezes.

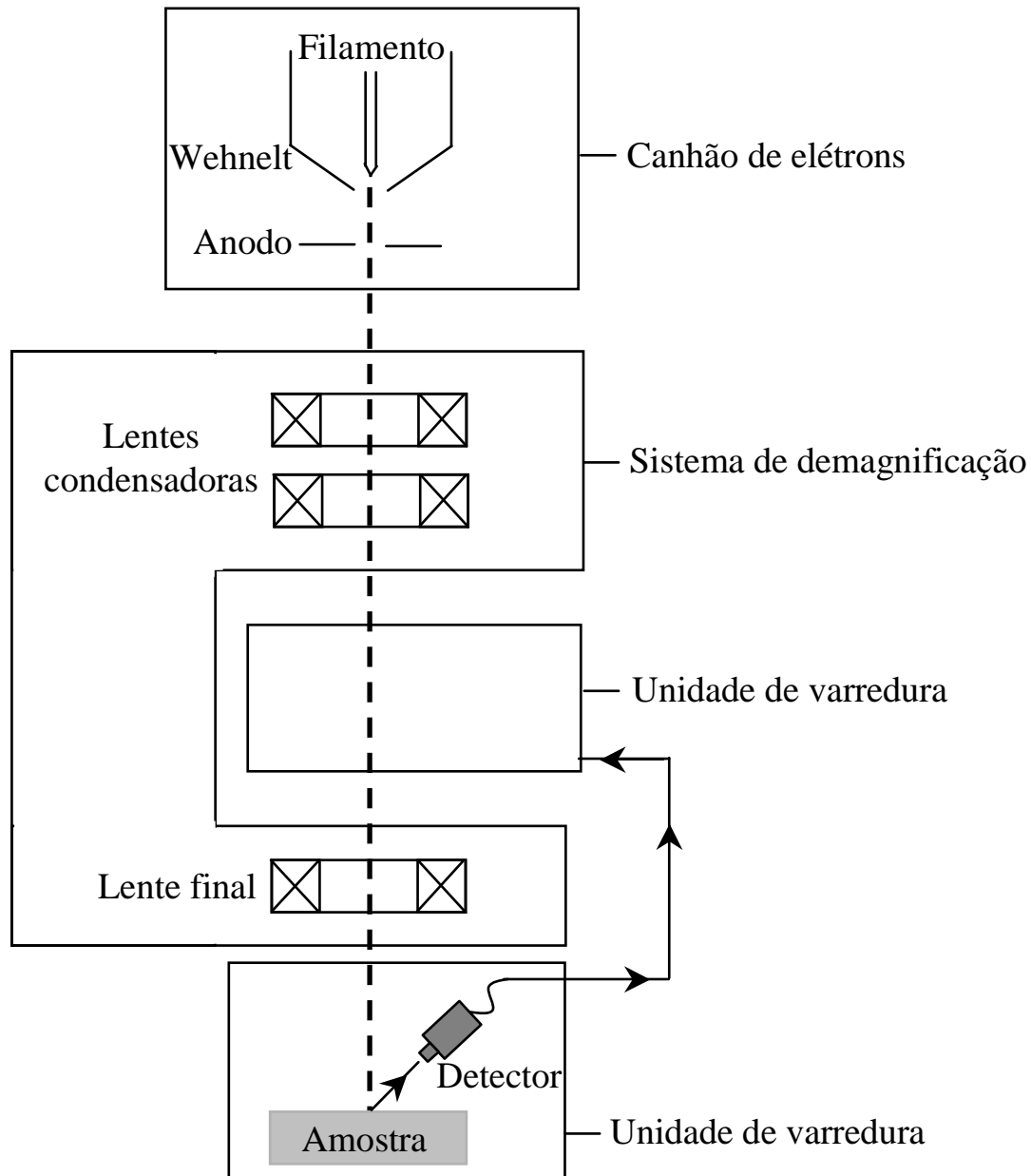


Figura 3.22: Representação esquemática dos componentes do MEV.

O feixe de elétrons se origina em um cátodo geralmente de tungstênio aquecido por uma corrente elétrica (If). Os elétrons emitidos são acelerados desde o cátodo através de uma grade e um

ânodo aterrado (V_{gn}). Este sistema de eletrodos é o chamado canhão de elétrons. Posteriormente um sistema de lentes reduzem o diâmetro do feixe de elétrons a aproximadamente 100\AA . A redução é realizada usando duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Uma corrente ajustável (I_{cd}), é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra. A razão desta corrente com a corrente I_d na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos, determina a ampliação do microscópio. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos, varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo uma imagem. Os elétrons retroespalhados (backscattered) e fótons emitidos pela amostra pela ação do feixe de elétrons podem também ser usados para produzir imagens, mas estas contribuições são separadas por multidetectores. Os elétrons são acelerados até o cintilador onde os quanta de luz gerados, finalmente são gravados pela fotomultiplicadora. O contraste nas intensidades das cores preto e branco nas imagens coletadas no MEV são explicadas da seguinte maneira: os elétrons secundários refletidos são retardados com uma tensão positiva, e repelidos com uma tensão negativa aplicada à superfície da amostra, sendo influenciado pelo campo eletrostático criado entre as regiões com diferentes tensões. Este efeito gera o contraste de tensão. Polarizando positivamente, as áreas aparecem escuras, e polarizando negativamente, áreas claras. A influência do campo eletrostático, é suprimida através da pré-aceleração dos elétrons secundários em um campo de algumas centenas de V/mm na superfície. A potência local, é medida com alta resolução por meio de um espectrômetro eletrônico. Devido à sua baixa energia de saída, os elétrons têm a trajetória afetada pela deformação do campo magnético causado pelas superfícies ferromagnéticas. Este efeito possibilita um tipo de contraste magnético, devido a seleção angular.

As medidas feitas com o MEV foram obtidas no Laboratório de Física da Universidade de Bour-

gogne (LPUB) em Dijon, França. Neste caso, o MEV é acoplado ao sistema de análise química por energia dispersiva (EDS), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos. Para cada imagem registrada uma energia diferente do feixe eletrônico foi usada e o valor da energia usado para cada imagem é mostrado nas figuras exibidas no capítulo de resultados.

3.8.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Energia Dispersiva

Um MET consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10 – 5 mm Hg. A figura 3.23 mostra a seção esquemática vertical de um equipamento de MET. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração.

A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

Na figura 3.24 mostra-se uma fotografia de um MET utilizados nas análises de nossas amostras.

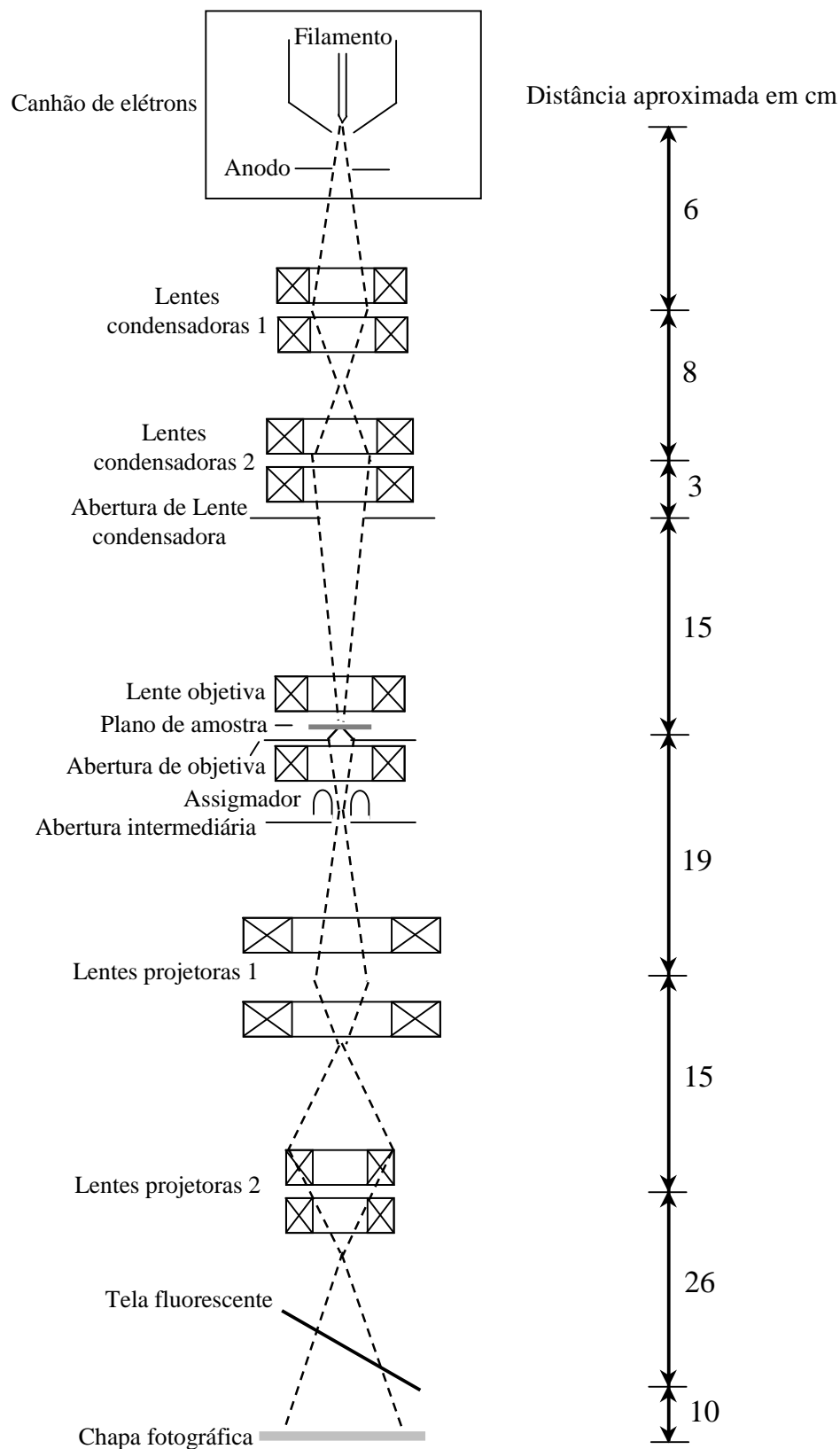


Figura 3.23: Representação esquemática dos componentes do MET.

Deve-se destacar que embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV.

Nas nossas análises o modelo de MET utilizado foi o CM20 "Super-Twin" da Philips operando a 200 keV equipado com um sistema "Megaview SIS" e uma câmera CCD com a qual as imagens são registradas e também, acoplado a este equipamento tem-se o sistema de microanálise "Inca 100" da Oxford que permite a medida, simultânea, de espectroscopia por energia dispersiva da região focalizada no MET. Estas medidas foram feitas no Laboratório de Fotônica e Nanoestruturas (UPR20-CNRS), em Marcoussis, França.



Figura 3.24: Microscópio eletrônico de transmissão modelo CM20 "Super-Twin" da Philips.

Um detector de energia dispersiva é usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas são sinais e quando processadas identificam a energia dos raios-X e consequentemente seus elementos (através de suas energias), obtendo assim um espectro de difração de raios-X por energia dispersiva.

Os raios-X em sua interação com a matéria perdem sua energia dando origem a cargas elétricas, que são coletadas pelo detector que é um semicondutor (normalmente de silício ou germânio). Uma das propriedades deste semicondutor é que o mesmo deve coletar tanto as cargas positivas como as negativas.

3.8.5. Catodoluminescência

O equipamento fundamental para a detecção das imagens e espectros de CL que serão apresentados nesta tese consiste em um MEV que é dividido em duas partes principais: a coluna com a ótica eletrônica que proporciona a "iluminação" da amostra com o feixe de elétrons e a segunda parte que compreende, no mínimo, um coletor de sinais e um sistema de formação de imagens. O esquema da coluna eletrônica no MEV é mostrado na figura 3.22. Como descrevemos anteriormente, a fonte de elétrons no sistema ótico é geralmente um filamento de tungstênio com emissão termoiônica. Os elétrons emitidos pelo cátodo são acelerados pelo campo elétrico produzido por um ânodo, ligado a um potencial negativo, da ordem de dezenas de Kilovolts. Uma vez acelerados, os elétrons passam por lentes magnéticas que têm por finalidade produzir uma imagem reduzida do filamento sobre a amostra. Diafragmas de diâmetros cada vez menores, à medida que se aproximam da amostra, têm a função de reduzir o tamanho e dar forma ao feixe na superfície da amostra (spot-size) melhorando a resolução das imagens. Os valores típicos de resolução obtida variam entre 25 e 500 Å, dependendo da tensão de aceleração e da corrente do feixe. Devido às bobinas refletoras, o feixe eletrônico "varre" a superfície da amostra cobrindo uma área que depende da magnificação da imagem, ou seja, depen-

dendo do comprimento de uma das dimensões da área da imagem em relação a área varrida sobre a amostra. O sinal emitido pela amostra é coletado pelo detector de cintilação que está conectado à grade de um tubo de raios catódicos através de uma fotomultiplicadora, gerando uma imagem de CL correspondente em sincronismo com o feixe varrido sobre a amostra. Para a obtenção de uma imagem de CL, a captação da luz é feita através de um espelho parabólico de alumínio e em seguida a CL da região analisada na amostra é focalizada sobre um monocromador HR460 de Jobin Yvon. Os espectros de CL são obtidos com uma câmera CCD resfriada com nitrogênio líquido. A resolução espectral máxima é da ordem de \AA , enquanto que a resolução espacial máxima varia na ordem de 100nm. A energia do feixe de elétrons utilizada no nosso caso variou entre 4 e 20kV e medidas a baixa temperatura (5 K), e temperatura ambiente, (300 K) também foram realizadas.

As análises de CL, em modo imagem e espectro, apresentadas neste trabalho foram feitas no Laboratório de Espectrometria Física na Universidade Joseph Fourier em Grenoble, França.

3.8.6. Excitação a Dois Fótons

Enriquecendo a caracterização óptica destas amostras, uma outra técnica empregada foi a espectroscopia de excitação por dois fótons [62–65] feita no Laboratório de Espectrometria Física na Universidade Joseph Fourier em Grenoble. Tal técnica realiza microscopia de varredura a laser por dois fótons, com um microscópio cofocal que consiste de uma ponta de prova Biorad, modelo MRC 1024, e um microscópio Olympus BX50WI. A montagem experimental é apresentada na figura 3.25.

Um feixe de excitação de 800nm gerado por um laser de femtosegundo de Titânio:Safira foi focalizado numa amostra usando uma objetiva com aumento de 50 – 600 vezes, imersa em água. Em seguida, o feixe foi varrido no plano x-y para a aquisição das imagens (0,9s/imagem). A varredura-z (variação da profundidade de observação) foi realizada com a translação da objetiva. A intensidade do laser incidente foi variada usando filtros de densidade neutra colocados antes do microscópio, tal

que a potência média total transferida para a superfície variava de 20 – 200mW.

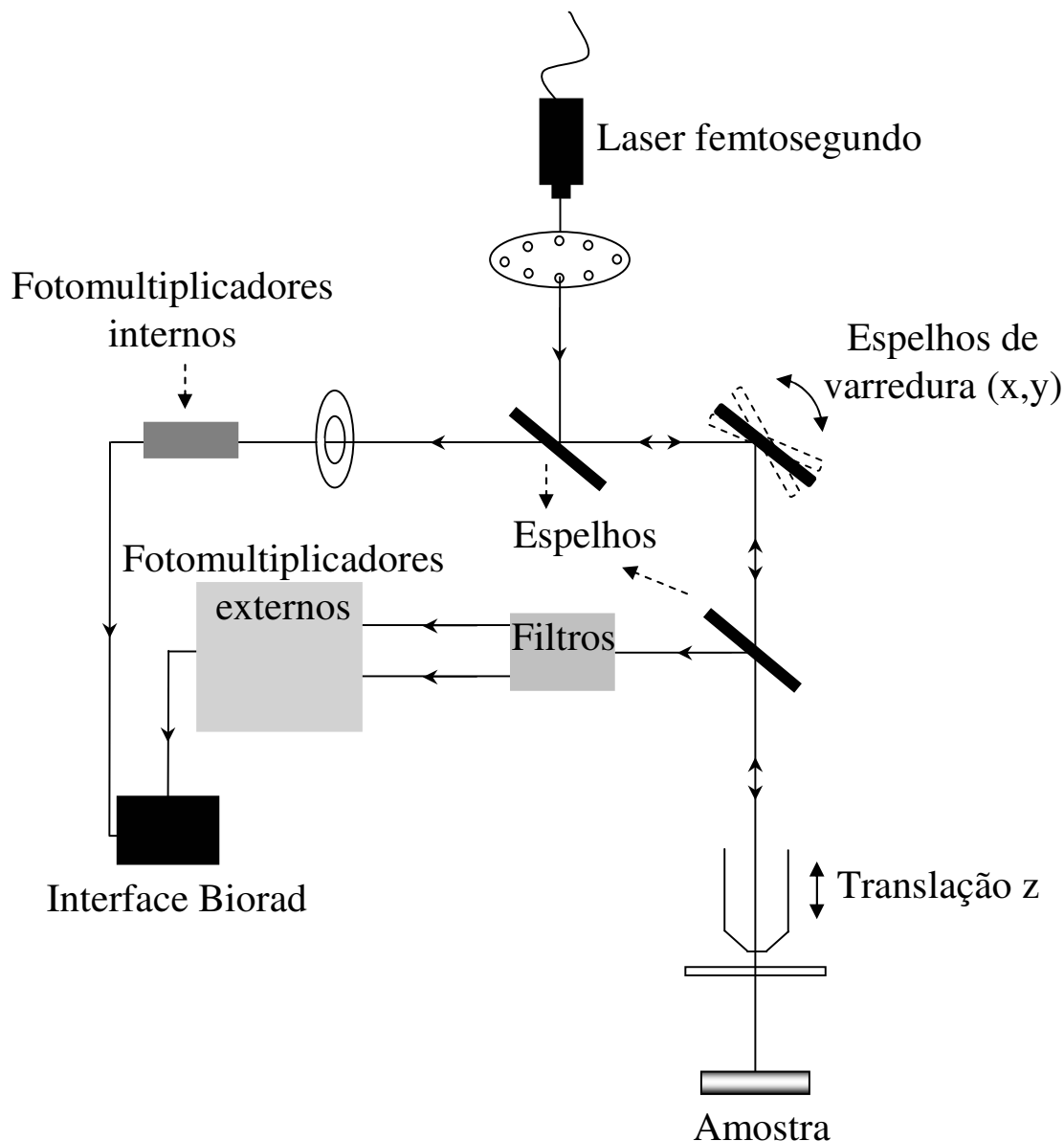


Figura 3.25: Representação esquemática da montagem da microscopia na técnica de excitação a 2 fótons.

Para os experimentos conduzidos neste trabalho, a configuração cofocal não foi usada, mas a fluorescência foi coletada com a adição de dois tubos fotomultiplicadores externos no equipamento. Filtros em frente aos fotomultiplicadores separam a emissão fluorescente verde, tal que duas cores podem ser simultaneamente observadas (verde e vermelho).

A aquisição de imagem e reconstrução foi realizada pelo sistema de exploração Biorad e as imagens foram analisadas usando o programa Image J e outro programa particular escrito em Delphi 5 da Borland. A profundidade da imagem da microscopia a dois fótons é limitada pelo espalhamento da luz provocado pelo material onde a amostra é colocada. Como mostrado em [66], por um lado, apenas fótons de excitação balística geram fluorescência, tal que a resolução depende da focalização. Contudo, a coleta de fluorescência e consequentemente a profundidade de penetração podem ser otimizadas usando uma baixa magnificação, alta abertura da objetiva, justificando portanto, a escolha de nossa objetiva. Além disso, a fluorescência é detectada pelos fotomultiplicadores externos sem qualquer seleção espacial de modo a coletar o máximo de fluorescência gerada numa dada posição do foco do feixe.

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das caracterizações estruturais e ópticas das amostras descritas no capítulo experimental. Os resultados serão mostrados por cada tipo particular de estrutura obtida.

4.1. Nanofio $\text{CuGa}_x\text{O}_y/\text{Cu}$

Duas estruturas 3D foram crescidas conforme as condições mencionadas na seção 3.3, com diferentes tempos de crescimento: 5 e 15 minutos, figuras 4.26a) e 4.26b), respectivamente. A figura 4.26 mostra a imagem MET de alta resolução das duas amostras crescidas em diferentes tempos. Ambas as amostras apresentam estruturas com formato de cetro, ou seja, composta por uma haste (nanofio) com terminação esférica. O nanofio tem aproximadamente 100 nm de comprimento e 10 nm de diâmetro, e é formado de planos cristalográficos paralelos, cuja normal [003] é a própria direção de crescimento da haste, como mostra a figura 4.26b). No topo da estrutura formou-se uma esfera metálica de diâmetro $\sim 10 - 20$, constituída de uma liga metálica que contém Ga e Cu. A diferença

entre as duas amostras crescidas está na fase do óxido de Ga/Cu que se forma no interior do nanofio.

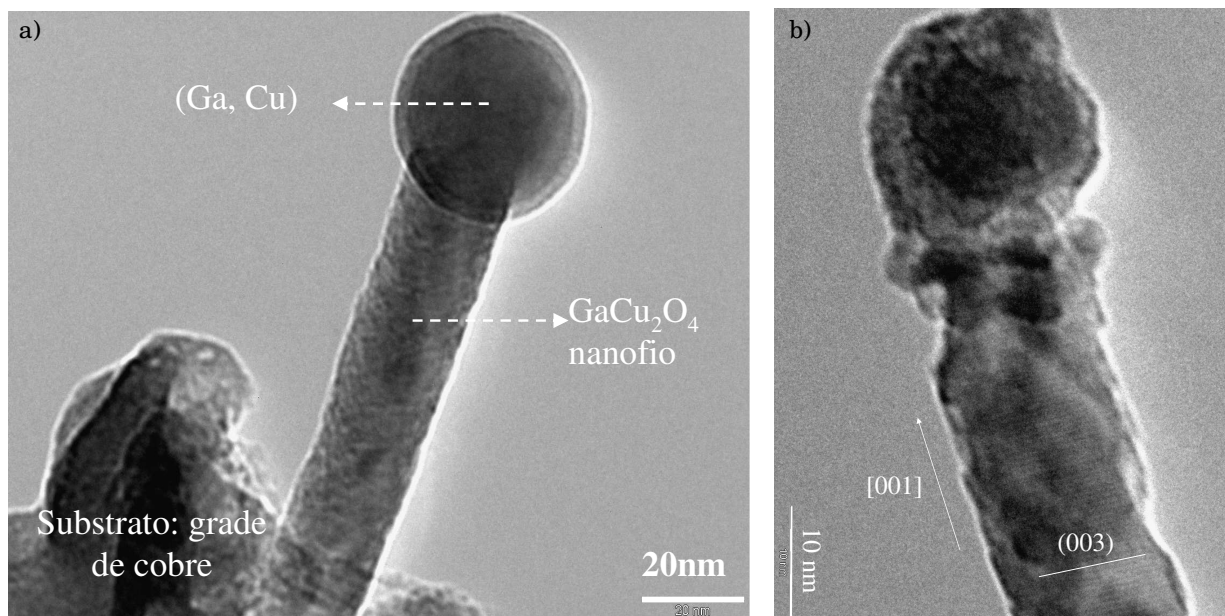


Figura 4.26: Imagens de MET de alta resolução das estruturas crescidas sobre substrato de Cu (grade de difração de MET) a 650°C durante a) 5 e b) 15 minutos.

Para a esfera metálica no topo da estrutura, em ambas amostras, foi comprovada a característica amorfa com a observação da imagem de difração feita nesta região. Este resultado apresenta anéis de difração difusos correspondentes a composição de Cu+Ga, como mostra a figura 4.27a).

No interior dos nanofios observa-se a formação de estruturas crescidas como monocristais de óxido de Ga/Cu. Para o tempo de crescimento igual a 5 minutos, mostrado na figura 4.27b), tem-se a formação de GaCu_2O_4 na fase cúbica. Nesta imagem de MET em modo difração, as distâncias interplanares 5,544Å, 4,655Å e 5,84Å da fase GaCu_2O_4 são destacadas. Como exemplo, tem-se que a distância $d=4,655\text{Å}$ corresponde aos planos (111) do monocristal com parâmetros de rede iguais a: $a=b=c=8,3005\text{Å}$. Para a amostra crescida por 15 minutos, observa-se a presença da fase CuGaO_2 hexagonal (romboédrica) do grupo espacial $R\bar{3}m$. Na imagem 4.27c) também são identificadas as distâncias interplanares, $d=2,25\text{Å}$, $2,84\text{Å}$ e $2,48\text{Å}$ correspondentes aos planos (104), (006) e (012), encontrados na haste da estrutura hexagonal. Estas distâncias interplanares encontradas experi-

mentalmente para a fase cúbica e também hexagonal estão de acordo com os valores encontrados na literatura [67], $d=2,21018\text{\AA}$, $2,86183\text{\AA}$ e $2,46923\text{\AA}$, com uma diferença na segunda casa decimal após a vírgula atribuída a um descasamento entre a rede cristalina do substrato e da estrutura.

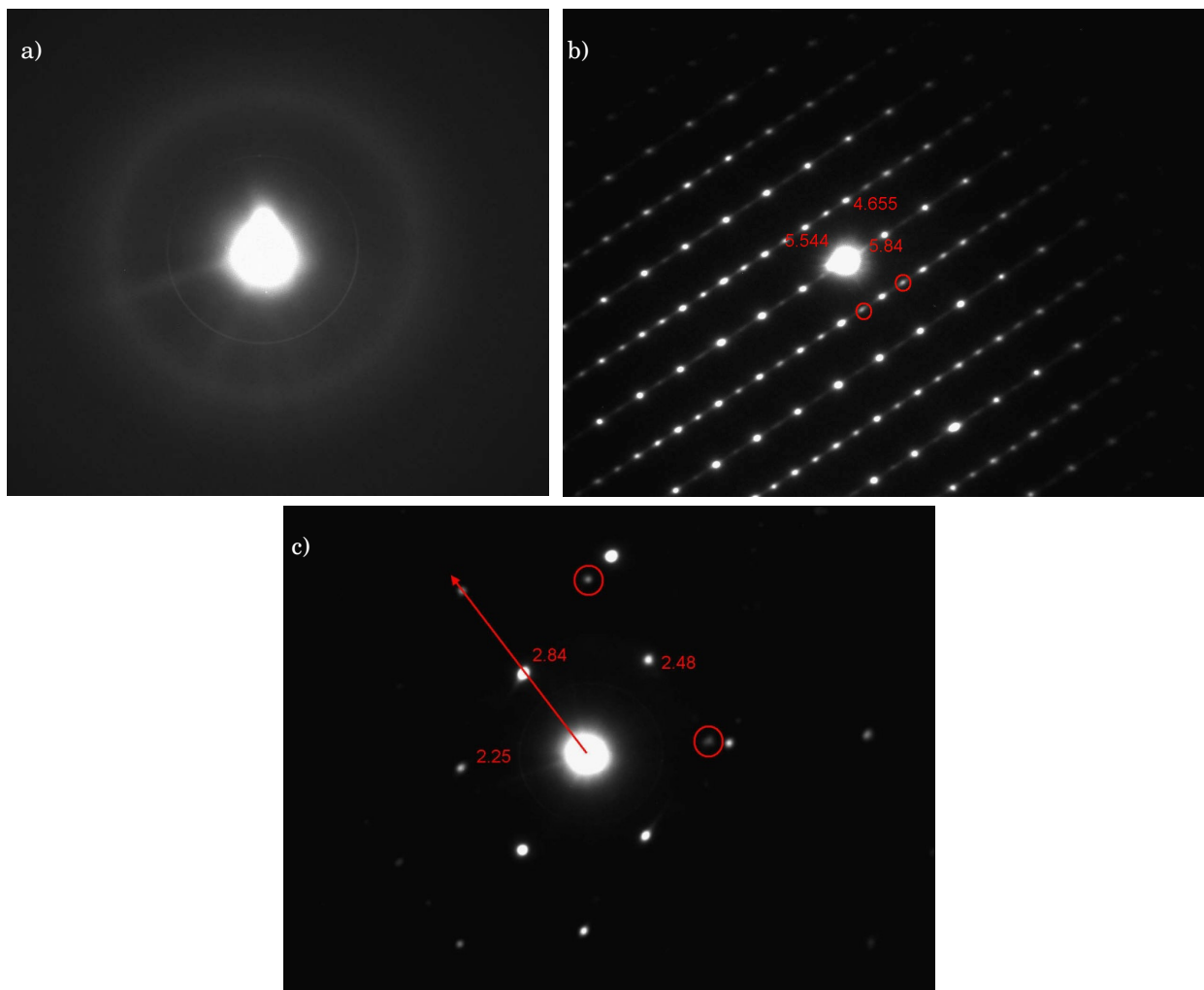


Figura 4.27: Imagens de MET das estruturas crescidas sobre substrato de Cu (grade) a 650°C . A difração referente a a) esfera no topo das estruturas, b) haste do cetro crescido durante 5 e c) 15 minutos.

Identificou-se também os parâmetros de rede dos planos (003) que compõem a haste do cetro CuGaO_2 hexagonal, mostrados na figura 4.26b), como sendo: $a=b=2,976\text{\AA}$ e $c=17,158\text{\AA}$. Além disso, torna-se importante dizer que os pontos de difração de menor intensidade, que aparecem destacados nas figuras 4.27 b) e c), correspondem a fases não identificadas nos resultados que são as chamadas

fases intermediárias. Tais fases intermediárias, possivelmente, devem constituir apenas uma pequena parte da haste do cetro. Com as imagens mostradas na figura 4.26 foi possível detectar que os cetros são envolvidos por uma fina camada amorfa de óxido de Ga/Cu de espessura aproximada de 2 nm, que, por ser muito fina, não conseguimos isola-lá. Assim, o espectro de EDS inclui a composição total da estrutura.

A composição da esfera metálica de ambas as amostras foi analisada quantitativamente por EDS, e mostrou uma razão na composição desta região de 2/3 de Ga/Cu, mas devido ao pequeno tamanho da esfera, não podemos descartar a contribuição oriunda do substrato de Cu, também detectada por esta técnica. A figura 4.28 mostra as análises químicas obtidas com a técnica EDS nas hastes dos cetros das duas amostras. Destes resultados podemos notar a presença do Cu, Ga e O como principais constituintes dos nanofios. Uma certa quantidade de carbono também foi detectada por EDS. Existem duas possibilidades sobre a origem do carbono e do oxigênio presentes nas caracterizações, a primeira é que são oriundos da exposição da amostra ao ambiente logo após o seu crescimento [68].

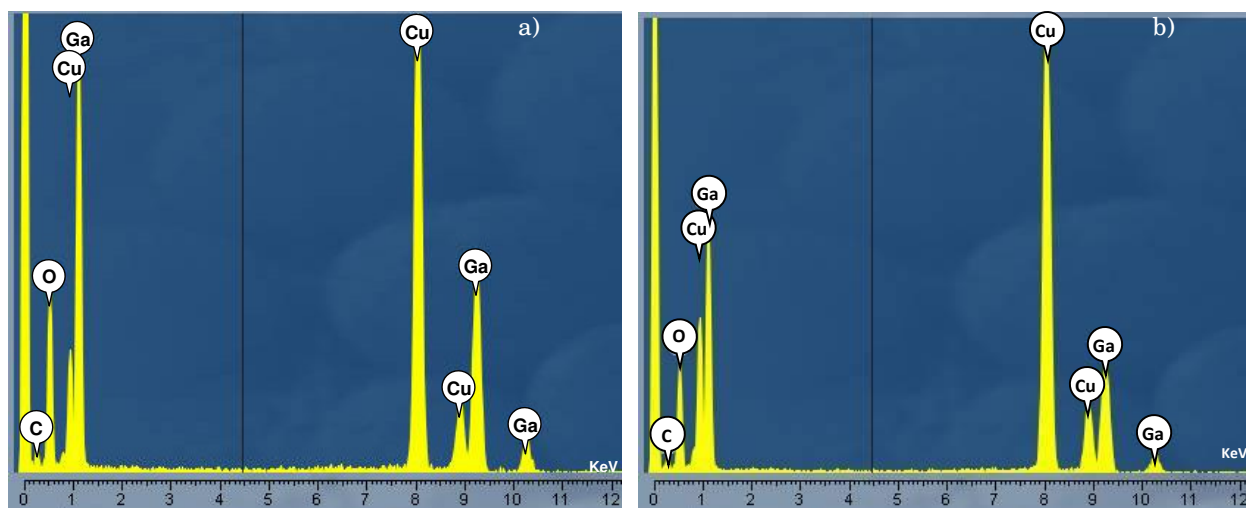


Figura 4.28: Análise química por EDS da estrutura, mostrando a presença de Cu, Ga e O para ambos os crescimentos a) 5 e b) 15 minutos.

A segunda possibilidade, e mais provável para a presença destes dois elementos seria considerar

o primeiro, o carbono, como uma contribuição do precursor OM trimetil gálio, e o oxigênio vindo diretamente de uma reação na superfície do substrato que contém óxido de cobre [69].

Neste crescimento, os efeitos de tamanho e curvatura [6, 70, 71] estão presentes na deposição do $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (precursor do crescimento) sobre a superfície do substrato de Cu. Isto porque o precursor depositado sobre o substrato é o responsável pelo início do crescimento das estruturas, isto é, formam-se aglomerados metálicos sobre a superfície do substrato de cobre que catalisam o crescimento. O tamanho desses aglomerados é de fundamental importância nas propriedades físicas e químicas das estruturas obtidas. Isto se torna mais claro quando a figura 4.29 que descreve a variação da temperatura de fusão (T_m) de um aglomerado de Ga em função de seu diâmetro é analisada. Nota-se que para aglomerados com diâmetros pequenos ($3 \leq d \leq 100$ nm) as T_m são menores que para uma liga de Ga, por exemplo ($\sim 170 - 250$ versus $\sim 260\text{K}$) [51, 72].

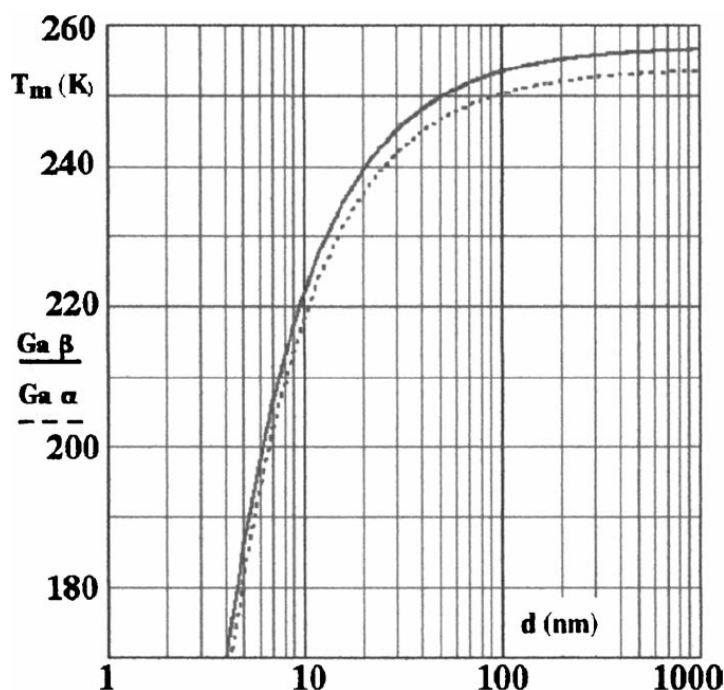


Figura 4.29: Temperatura de fusão de um aglomerado de $\text{Ga}\beta$ e $\text{Ga}\delta$ em função de seus diâmetros d .

A termodinâmica do efeito de tamanho está relacionada ao efeito de curvatura observado na ca-

deia de átomos. Como vimos na figura anterior, dependendo do material metálico e do tamanho do aglomerado, a temperatura de fusão do aglomerado pode variar de 200 a 1000 K, isto é, a redução na dimensão de um aglomerado é associado à diminuição de seu ponto de fusão e como consequência, a evaporação das partículas do aglomerado submetida às altas temperaturas podem ocorrer com maior frequência, reduzindo assim a tensão superficial na amostra. Deste modo, o efeito de tamanho do Ga catalisador e o efeito de curvatura (responsável pelo formato da estrutura) têm um papel importante na construção das estruturas cetros sobre substratos de Cu.

Contrastando com o mecanismo de crescimento VLS [52–57, 73–75], neste trabalho, nenhuma partícula metálica é previamente depositada sobre o substrato, da própria interação entre o OM e o substrato ocorre o crescimento dos nanofios. Por comparação, uma outra maneira de obtenção de nanoestruturas de Ga também tem sido desenvolvida sobre Ga fundido a partir de Ga_2O_3 reduzido, onde uma ilha de Ga líquido serve como uma região preferencial para a absorção de reagente da fase gasosa e, quando supersaturada, permite a nucleação de uma estrutura 1D [76]. A obtenção das estruturas 3D do nosso trabalho deve estar relacionada a deste último crescimento, pois o desenvolvimento das estruturas deve-se a difusão dos "nutrientes" na fase gasosa, através da membrana de carbono amorfo em ambos os crescimentos. No entanto, é importante considerar que as moléculas de OM interagem com a superfície do substrato e as condições de crescimento são diferentes.

4.2. Estrutura Balão/Si

Usando as condições de crescimento já mencionadas anteriormente na seção 3.4, foram obtidas, sobre substratos de Si(001), estruturas com morfologia semelhante a balões. As imagens de MEV destas estruturas são mostradas na figura 4.30. Nestes resultados podemos observar a distribuição dos balões sobre a superfície do substrato, assim como o seu real formato. Nota-se que os balões possuem uma base em forma de cone, muito bem fechada, que é constituída por membranas de carbono

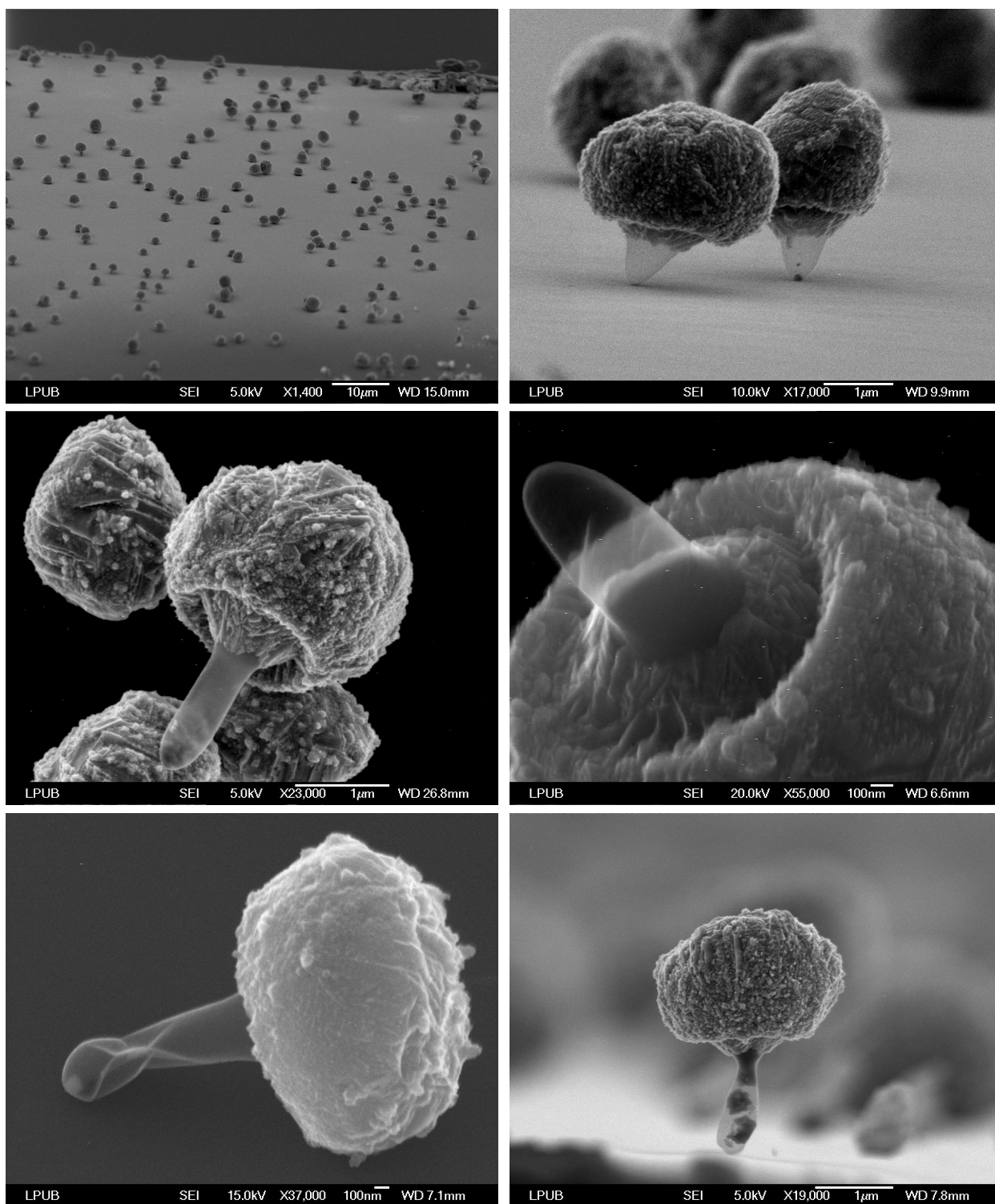


Figura 4.30: Resultados de MEV das estruturas do tipo balão crescidas sobre substratos de Si(001) e nitretadas durante 1 hora a 650°C.

amorfo. Este cone é encerrado por uma terminação esférica que contém gálio líquido no seu interior, revestido por membranas de carbono.

Após a submissão da amostra à atmosfera de NH_3 , nota-se que cristalitos de GaN aparecem incrustados na camada de C amorfo que reveste a esfera, formando uma crosta de GaN ao redor da superfície. Como os cristalitos de GaN não são observados antes do processo de nitretação (observação feita por EDS - somente há a presença de Ga e C), pode-se afirmar que parte do Ga foi transformada em cristalitos de GaN durante a nitretação. E ainda, com a nitretação, a membrana de carbono amorfo que constitui o cone é transformada em carbono turbostrático, ou seja, folhas de C que se arranjam de maneira aleatória [77–79].

Para confirmar a presença da fase GaN na estrutura foi feito um diagrama de difração de raios-X sob geometria rasante, cujo resultado é apresentado na figura 4.31, inclusive com a indexação dos picos observados no diagrama.

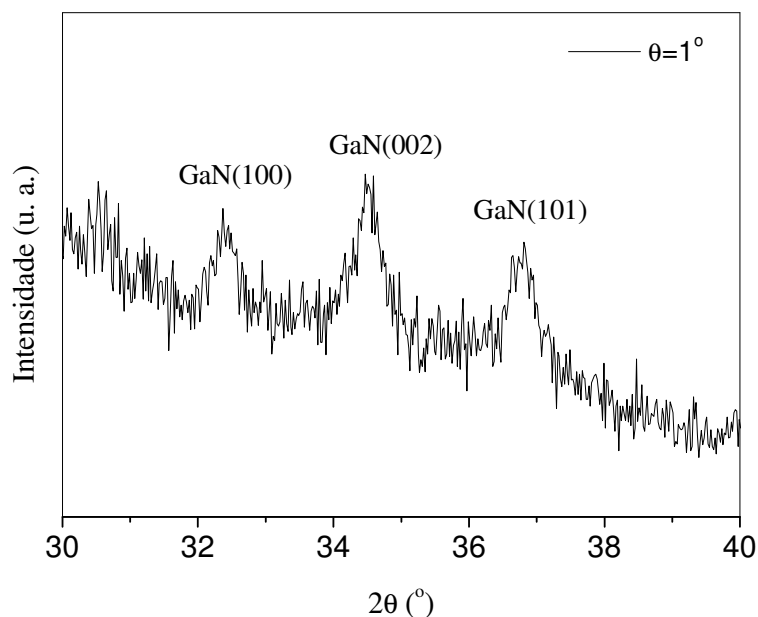


Figura 4.31: Medida de difração de raios-X sob incidência rasante confirmando a presença de GaN na estrutura do tipo balão.

As contribuições dos planos (100), (002) e (101), referentes as distâncias interplanares 2,76Å, 2,59Å e 2,44Å do GaN hexagonal (Wurzita)[80] foram observadas para as medidas a um ângulo de incidência rasante $\theta = 1^\circ$ que é mantido fixo. A pequena oscilação observada na figura em $\sim 30,5^\circ$ não foi possível de ser identificada como nenhum dos possíveis compostos.

A figura 4.32 mostra os resultados obtidos por MET de alta resolução em modo imagem em a), c) e d) e modo difração em b). Nas figuras a) e c) nota-se a presença dos cristalitos de GaN. Em a), a difração dos cristalitos de GaN incrustados na base cônica da estrutura, torna clara a formação da crosta de GaN no início da estrutura esférica. Pode-se estimar o valor aproximado da crosta de GaN em cerca de 200 nm, e ainda o tamanho dos nanocristais de GaN em aproximadamente 50 nm. A figura 4.32b) corresponde a microdifração dos cristalitos de GaN na fase hexagonal que formam os planos (0002) e (11 $\bar{2}$ 0), destacados na imagem. Estes planos cristalográficos são perpendiculares entre si e correspondem às distâncias interplanares de 2,51Å e 1,54Å, respectivamente. Uma melhor visualização de apenas um dos nanocristais de GaN é mostrada na figura 4.32d). Neste resultado, observa-se que os planos cristalográficos que constituem o cristalito de GaN aparecem paralelos e ordenados, embora cada cristalito cresça sem nenhuma ordem em relação ao outro, ou seja, sem nenhuma orientação preferencial.

A parte do cone da estrutura do balão também foi analisada por MET de alta resolução. Os resultados são mostrados na figura 4.33, onde se observa em a) e b) que os cones são bem fechados e formados por uma membrana de carbono constituída parcialmente por carbono amorfo e turbostrático. O carbono turbostrático não é do tipo grafite, mas é um estado intermediário entre o carbono amorfo e o grafite, conhecido como carbono turbostrático. O C turbostrático são folhas de C que se arranjam de maneira aleatória, como já citamos no crescimento anterior [77–79].

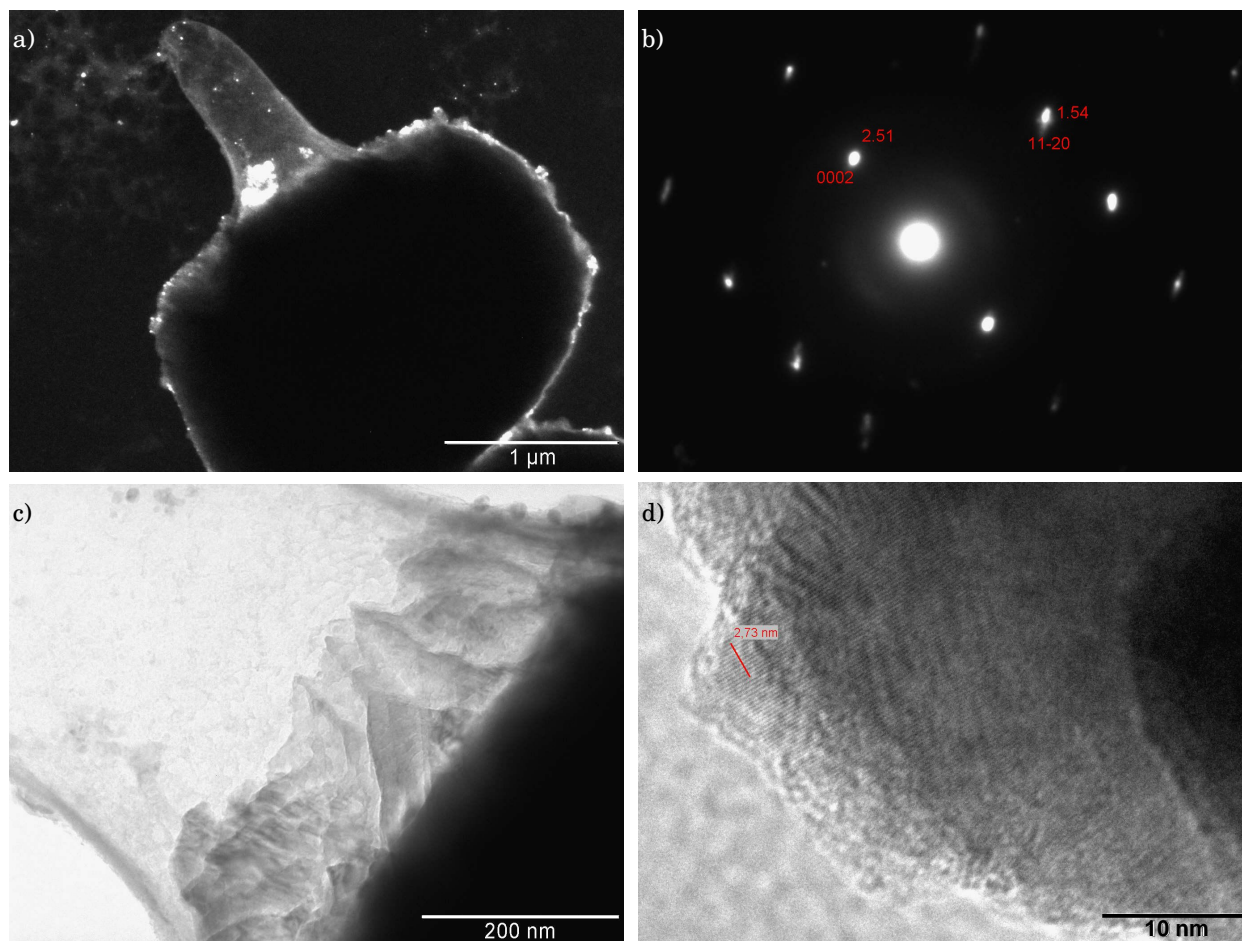


Figura 4.32: Resultados de MET de alta resolução em modo imagem em a), c) e d) e difração, em b) mostrando a presença dos cristalitos de GaN nas estruturas do tipo balão.

No resultado da figura 4.33b) é possível observar que o ponto de contato da membrana de C com o substrato é de $\leq 70,3\text{nm}$, obtido do raio do círculo traçado na figura. Na imagem 4.33c) pode-se determinar um valor aproximado de $10 - 25\text{ nm}$ para a espessura da membrana de C que reveste o cone e a possível espessura de cada folha de C que é de $\sim 0,35\text{ nm}$.

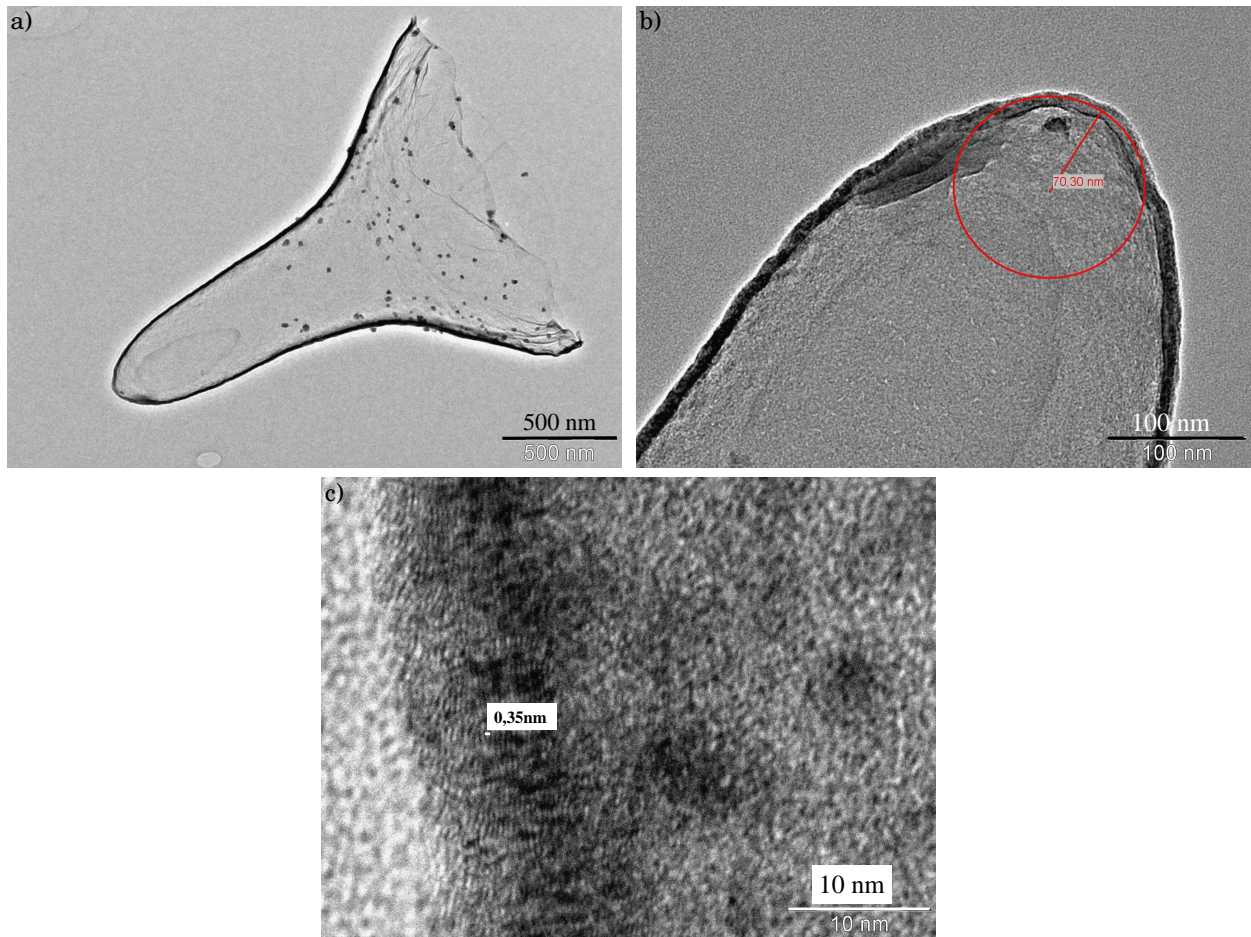


Figura 4.33: Resultados de MET, focalizando o cone composto por carbono turbostrático da estrutura do tipo balão.

Os resultados obtidos com a técnica de MEV associados aos resultados de CL da área selecionada na amostra pelo operador são apresentados na figura 4.34. As figuras 4.34a₁) e 4.34b₁) mostram as imagens de MEV da estrutura balão e em 4.34a₂) e 4.34b₂) as correspondentes imagens de emissão no espectro visível desta região. As regiões mais escuras correspondem as áreas de emissões mais intensas, que atribuímos aos nanocristais de GaN. As emissões são devido à recombinação entre elétron e buraco nos nanocristais de GaN.

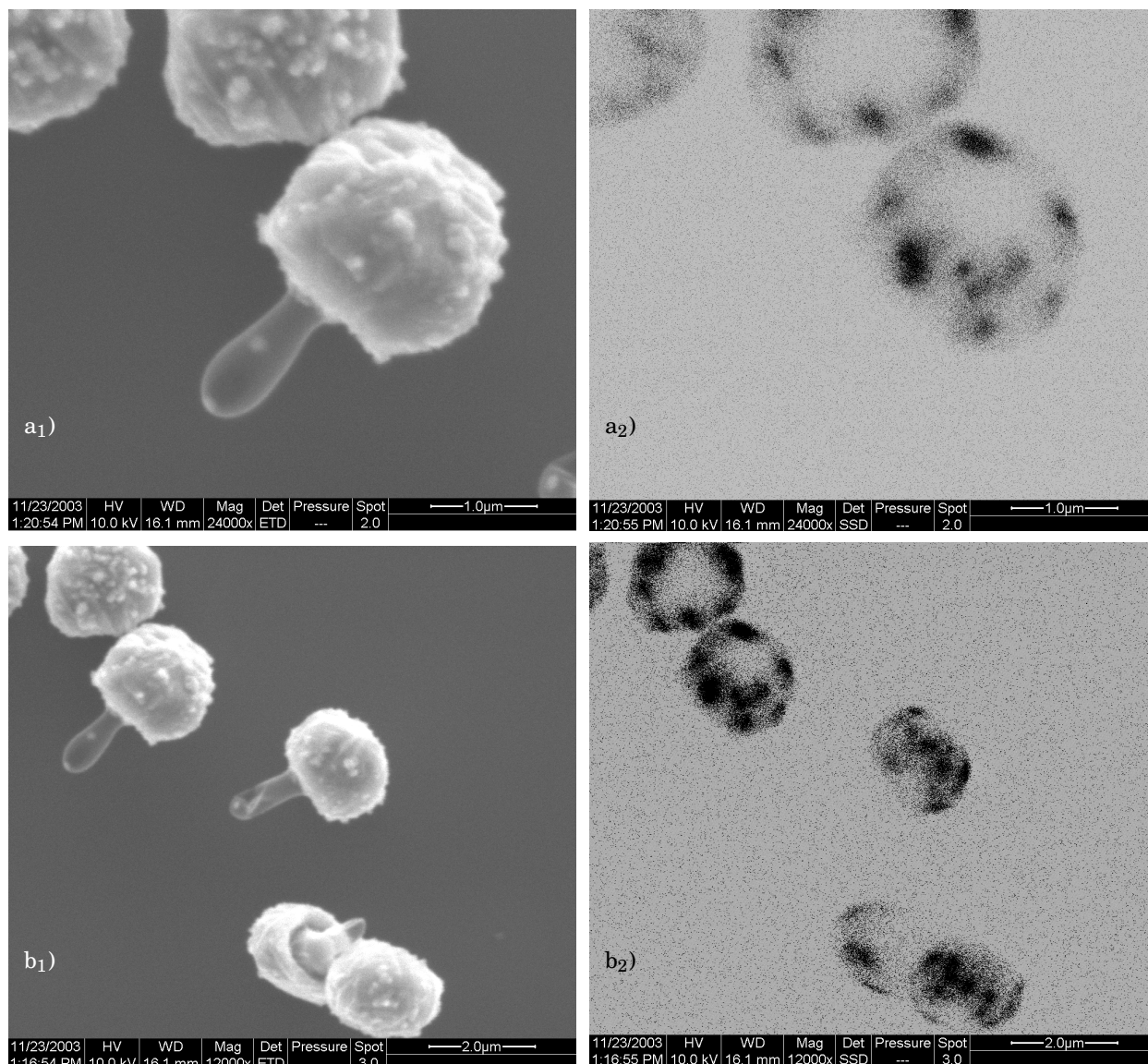


Figura 4.34: Imagens de MEV das estruturas tipo balão em a₁) e b₁) e os correspondentes resultados de CL em modo imagem de emissão total em a₂ e b₂, respectivamente.

Medidas do espectro de CL foram também realizadas sobre as regiões de emissões mais intensas detectadas nas imagens anteriores. Os resultados para temperatura de 300 e 5 K são mostrados nas figuras 4.35a) e b), respectivamente. Através do espectro de emissão em alta temperatura observa-se as contribuições de impurezas e defeitos presentes na amostra (policristais e suas bordas) [81–84]. A emissão a 5 K é também supostamente devido a presença dos cristalitos de GaN [85] na crosta da

estrutura balão.

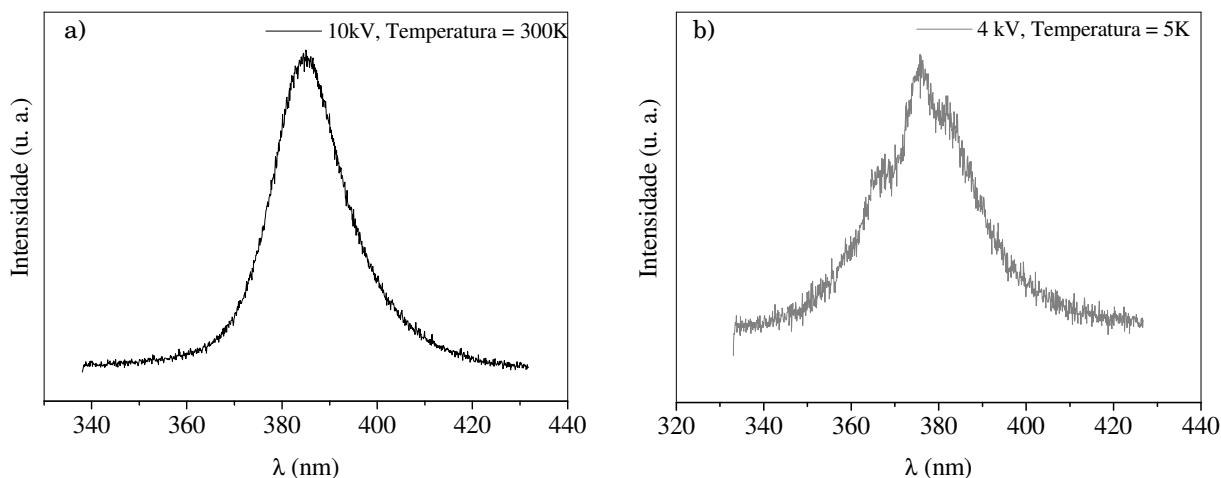


Figura 4.35: Espectros de catodoluminescência de uma amostra do tipo balão obtidos em a)300K e b) 5K.

Estruturas metálicas 3D de Ga podem ser fácil e seletivamente obtidas sobre diferentes tipos de substratos através do processo de fotolitografia ou acidentalmente presentes sobre defeitos nas superfícies dos substratos criando pontos de nucleação [86]. Para o nosso caso, as estruturas 3D do tipo balão crescem naturalmente devido a reação entre as moléculas do $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ e o substrato de Si[5]. Nota-se, pelos resultados apresentados, que a estrutura balão apresenta um ponto de contato muito pequeno com o substrato. Uma possível direção para o crescimento desta estrutura é possível: a formação das estruturas podem ter sido iniciada com poucos átomos de Ga aue se formaram como aglomerados na superfície do substrato. Contudo, este crescimento ainda é uma questão que necessita de maiores estudos e explicações consistentes.

A nitretação do Ga a temperaturas de aproximadamente 700°C e resfriado em seguida fazem com que as partes externas das estruturas se cristalizem em primeiro lugar. Considera-se que a deformação na rede do substrato seja muito pequena, pois como mostramos anteriormente, o ponto de contato entre a estrutura crescida e o substrato é ínfimo, em torno de ≤ 71 nm, chegando muitas vezes a ser menor que 20 nm.

De acordo com as imagens de MEV mostradas na figura 4.30, os balões mantêm o seu formato após o processo de nitretação, mas a superfície esférica do balão passa a ser mais rugosa devido a formação dos cristalitos de GaN. Entretanto, sabe-se que a formação de GaN (wurtzita) não é comumente observada a baixas temperaturas ($550 - 650^{\circ}\text{C}$) pela técnica MOCVD [6, 87], por isto, para favorecer o crescimento destes cristais conseguimos a parcial transformação do Ga em GaN, através do processo de nitretação das amostras logo após o crescimento. Tal passo significa um grande desenvolvimento na obtenção de nanocristais de GaN que possuem efeito quântico, já que os diâmetros desses nanocristais são da ordem de 50 nm, valor este, comparável ao do raio de Bohr do éxciton (par formado por um elétron e um buraco no semiconductor).

4.3. Estrutura Neurônio/Si

Ao diminuirmos o fluxo do gás portador durante o crescimento das amostras por MOCVD sobre substratos de Si(001), como descrito na seção 3.5, obtém-se um outro tipo de estrutura crescida que denominamos de neurônios em virtude da sua semelhança com os neurônios.

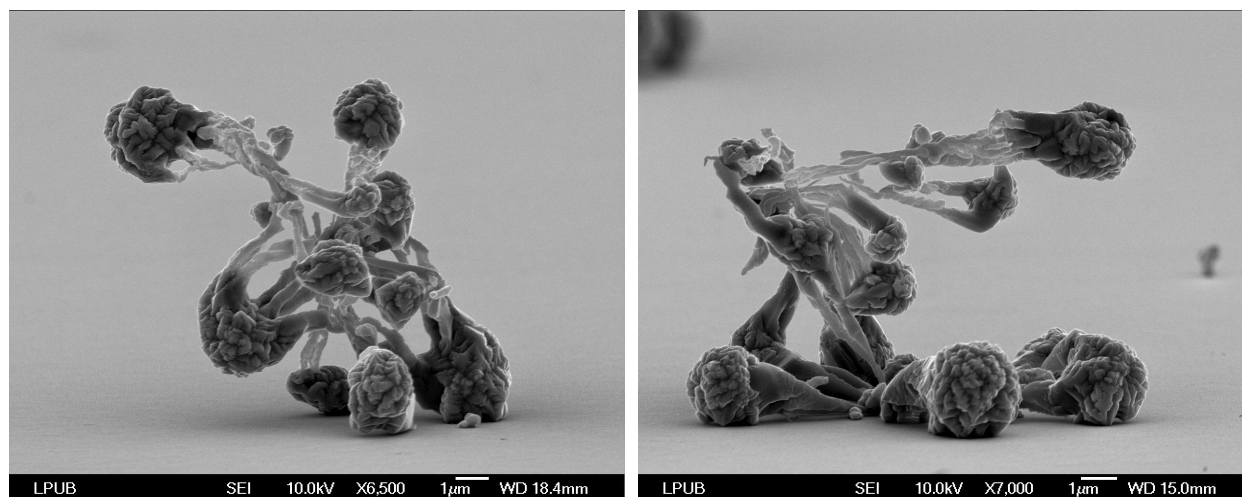


Figura 4.36: Imagens de MEV das estruturas tipo neurônio, antes de serem submetidas ao processo de nitretação.

Os neurônios são formados por interconexões de C, em cujas terminações formam-se bolsas que dão o aspecto próprio dos neurônios. Tais bolsas contêm Ga líquido em seu interior, comprovado por TEM. Na figura 4.36 são apresentadas duas imagens feitas por MEV de duas estruturas neurônio diferentes, mas presentes na mesma amostra, antes de serem submetidas ao processo de nitretação.

A figura 4.37 mostra, também através de imagens feitas por MEV, como foi modificada a morfologia dos neurônios após serem submetidas ao processo de nitretação sobre a atmosfera de NH_3 à 650 – 750°C durante 1 – 2 horas.

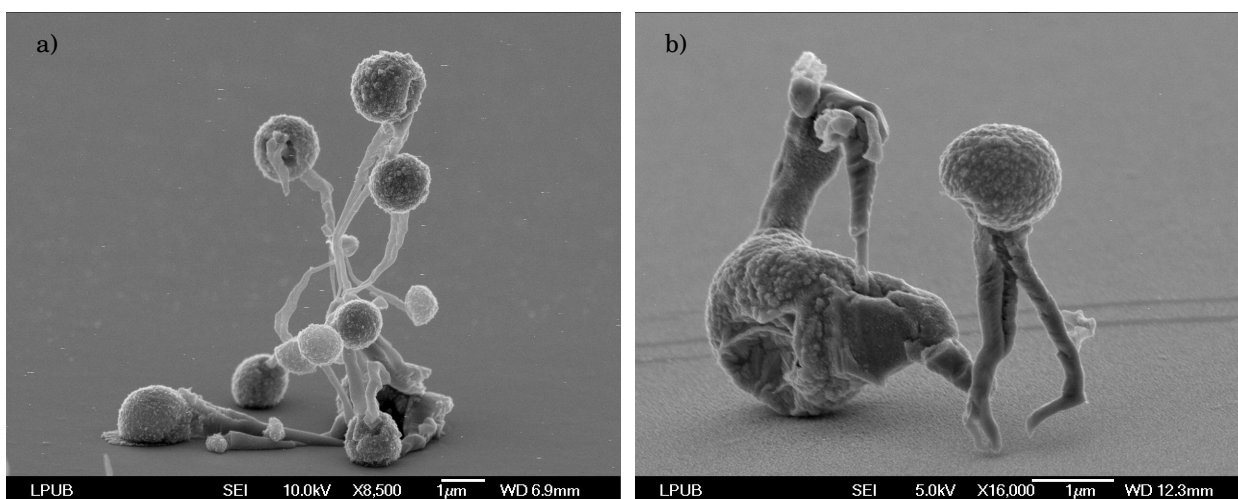


Figura 4.37: Imagens de MEV da estrutura tipo neurônio após a nitretação feita a temperatura de 650°C durante 1 hora.

Nota-se, que as superfícies das bolsas com Ga em todos os neurônios, tornaram-se mais rugosas, isto ocorre porque há a transformação de grande parte do Ga líquido presente na estrutura em cristaltos de GaN, embora ainda continue existindo Ga líquido dentro da bolsa. Acredita-se que o NH_3 interage com o Ga através da membrana de carbono amorfo e a entrada do N através da membrana acontece por difusão da fase gasosa através da membrana de carbono. No processo de nitretação há a possibilidade dos hidrogenios do NH_3 interagirem com o C das membranas formando CH_4 , catalisado pelo Ga. Vale salientar que tanto o CH_4 gasoso quanto a membrana de carbono são originários da

decomposição do TMGa [88]. Devido a nitretação, como vimos no caso anterior da estrutura balão, aqui também as membranas de C amorfo se transformam parcialmente em carbono turbostrático e ao final do processo de recozimento as interconexões de C, bem como as bolsas de Ga apresentam cristaltos de GaN incrustados nas suas superfícies. Daí tem-se a formação da crosta de GaN envolvendo as bolsas de Ga e os incrustados de GaN nas interconexões.

As estruturas neurônios têm pontos de contato muito pequenos ($\sim \leq 10$ nm de diâmetro) em relação ao substrato, durante o crescimento e mesmo depois da nitretação, como apresentado em 4.37b).

Diferentes tamanhos de cristaltos de GaN aparecem nas estruturas como mostram as imagens de MEV exibidas na figura 4.38, onde nano e microcristais de GaN da ordem de 10 – 20 nm e $1\mu\text{m}$ estão presentes em diferentes estruturas, porém dentro da mesma amostra.

A confirmação da presença da fase GaN nas estruturas tipo neurônio foi realizada através do difratograma de raios-X sob geometria de incidência rasante, cujo resultado é apresentado na figura 4.39, que inclui também a indexação dos picos observados. As contribuições dos planos (100), (002) e (101) do GaN hexagonal (Wurzita) foram observadas para as medidas a um ângulo de incidência rasante $\theta = 1^\circ$ que permanece fixo durante toda a varredura do detector (2θ).

Na figura 4.40 são mostradas as imagens de MET de alta resolução para o modo imagem em a), c) e d) e para o modo difração em b) de uma estrutura neurônio. Em a) observa-se a presença dos cristaltos de GaN revestindo a bolsa de Ga e em b) a correspondente imagem em modo difração de elétrons desta crosta de GaN. No resultado de difração feito na crosta de GaN presente na fase hexagonal aparecem com algumas distâncias interplanares destacadas na imagem: 2,68Å, 2,65Å e 2,81Å.

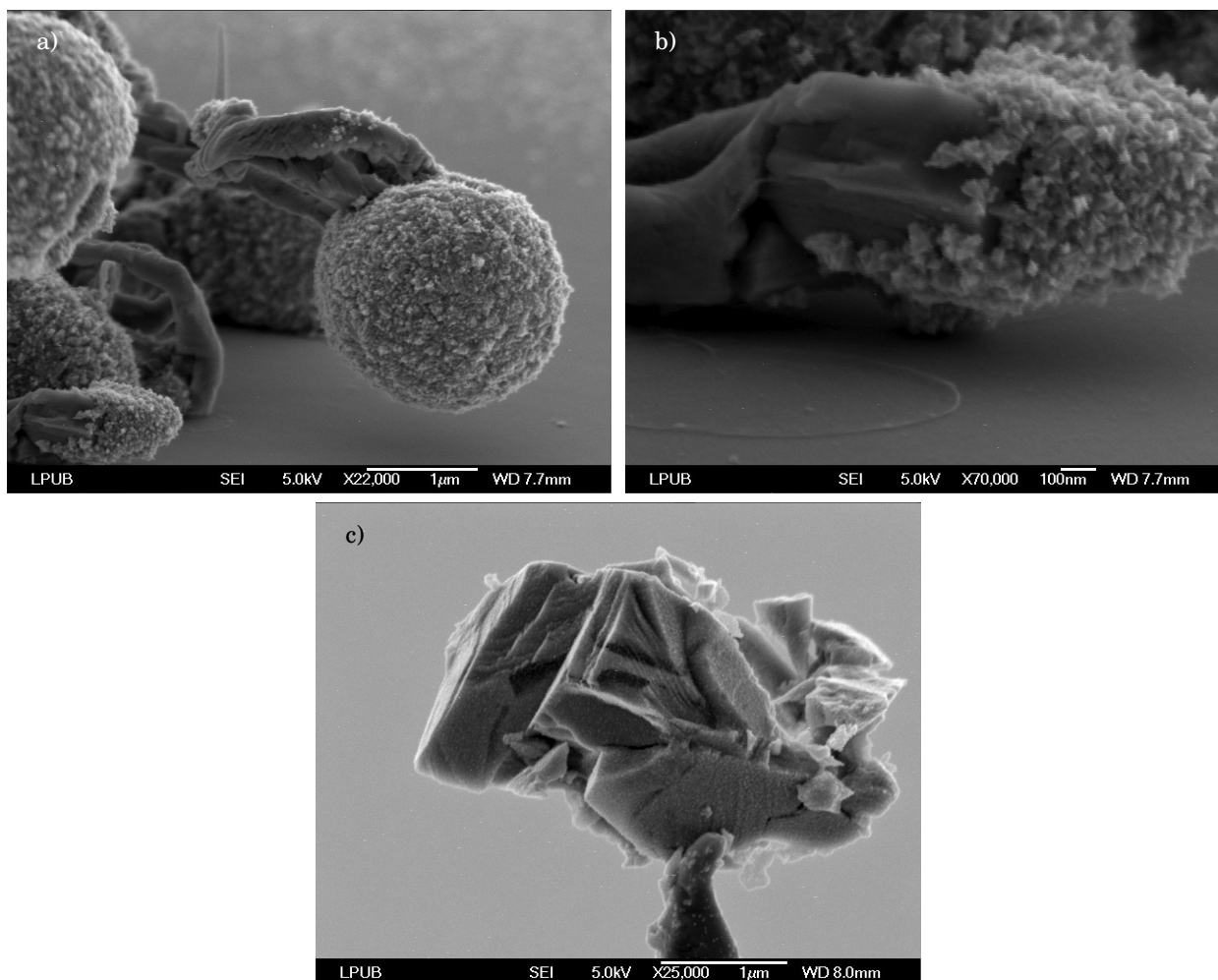


Figura 4.38: Imagem obtida por MEV focalizando nanocristais de GaN em a) e b) e também microcristais em c) presentes na crosta de uma estrutura do tipo neurônio.

Outras distâncias interplanares envolvendo contribuições menos intensas na imagem, provenientes de óxido de Ga presente em menor porcentagem na amostra, também aparecem destacadas, e foram identificadas como sendo proveniente da fase Ga_2O_3 , pertencente ao grupo espacial C2/m na fase monoclinica, cujos parâmetros de rede são dados por: $a = 12,23\text{\AA}$, $b = 3,04\text{\AA}$ e $c = 5,80\text{\AA}$ [89].

Numa diferente região da estrutura neurônio, também é possível observar cristalitos de GaN presentes na crosta da estrutura com tamanhos maiores que 20 nm, cerca de 50 nm, como mostra a figura 4.40c). Com a imagem focalizada em apenas um dos nanocristais de GaN exibida na figura d), nota-

se, claramente, uma orientação dos planos cristalinos que compõem aquele particular nanocristal de GaN.

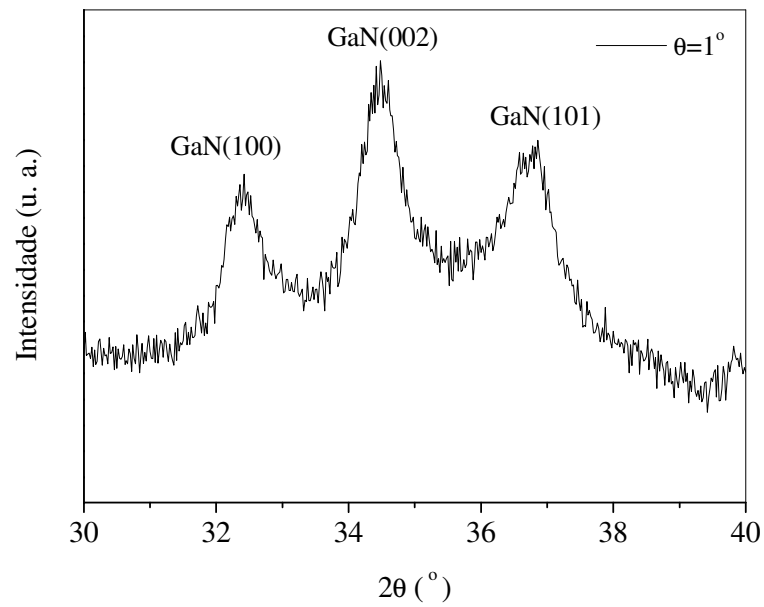
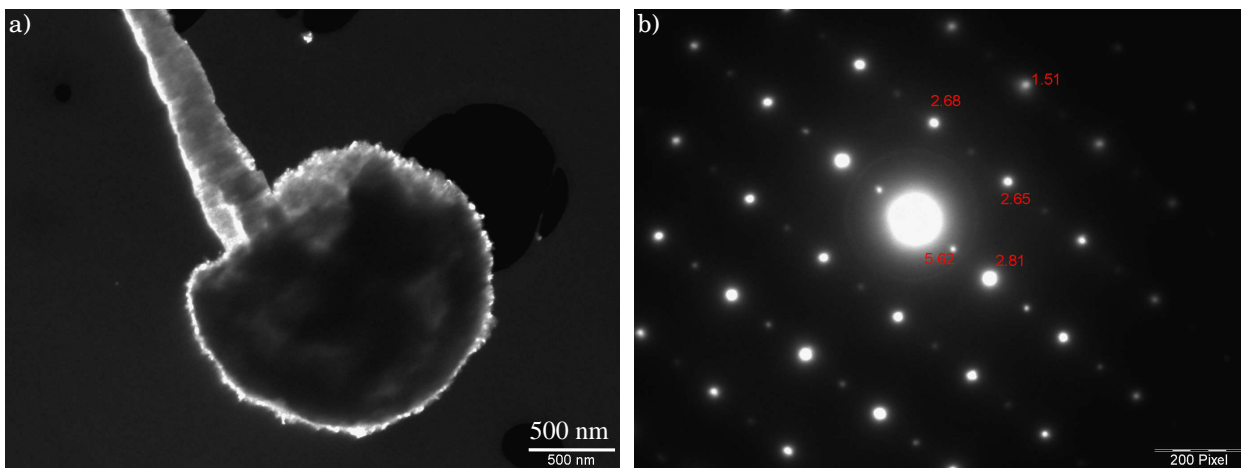


Figura 4.39: Difratoograma de raios-X em incidência rasante confirmando a presença de GaN nas estruturas do tipo neurônio.



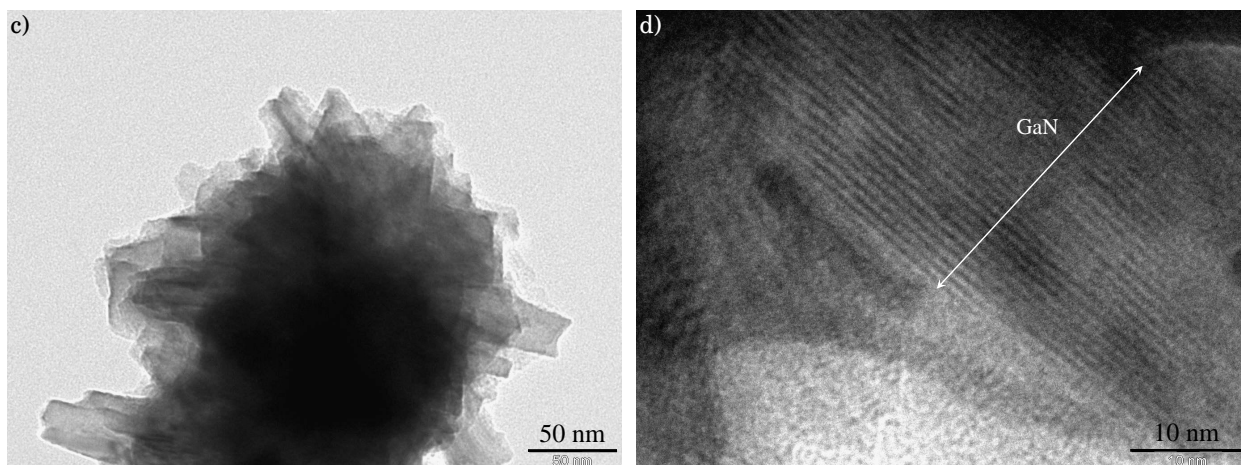


Figura 4.40: Resultados de MET de alta resolução em modo imagem em a), c) e d) e em modo difração em b) mostrando a presença dos cristalitos de GaN nas estruturas do tipo neurônio.

Medidas obtidas por MET também foram realizadas nas interconexões da estrutura neurônio, ou seja, na membrana de C, conforme mostra a figura 4.41. Nas interconexões encontram-se estruturas formadas por carbono do tipo turbostrático [77–79], cuja espessura é de ~ 10 nm. A difração desta membrana, apresentada em 4.41b), confirma a característica amorfa desta região e também apresenta algumas contribuições da difração do óxido de Ga já identificado anteriormente como a fase Ga_2O_3 . Portanto, verifica-se que também ocorre a formação de óxidos em toda a estrutura neurônio, incluindo as interconexões. A fase formada por óxido de gálio encontrada como componente dos neurônios provém da exposição das estruturas ao meio ambiente após terem sido crescidas, antes mesmo de serem submetidas ao processo de nitretação.

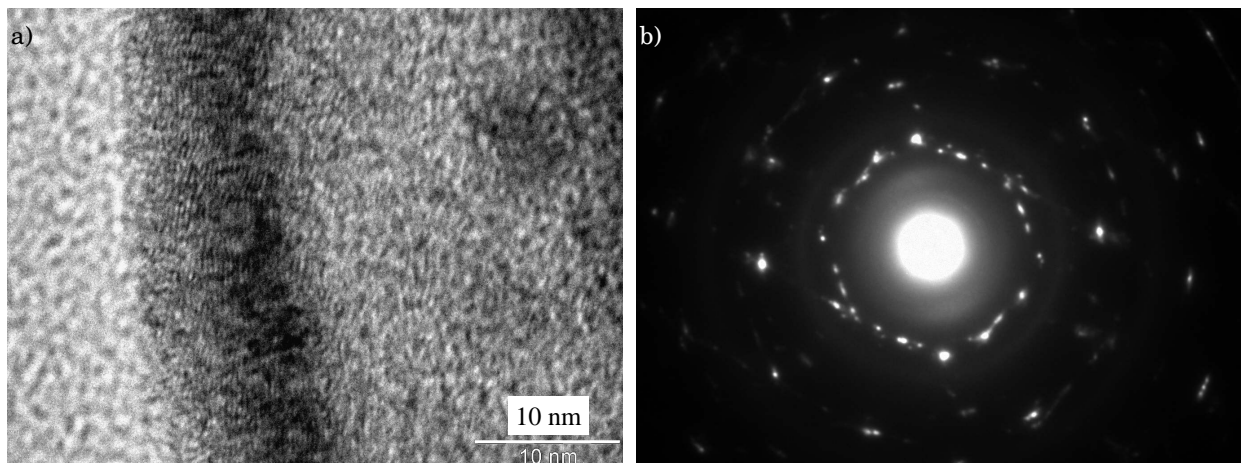


Figura 4.41: Resultados de MET de alta resolução da membrana de carbono turbostrático, nos modos imagem em a) e difração em b).

As presenças já detectadas de cristalitos de GaN na crosta da estrutura neurônio, de Ga líquido no interior da bolsa e formação de óxidos de gálio são confirmadas por análise química através da técnica EDS, e os espectros são mostrados na figura 4.42. Nesta técnica não podemos descartar a contribuição da grade de difração de Cu utilizada para a realização destas medidas, logo no espectro temos a presença dos picos de Cu referentes a grade.

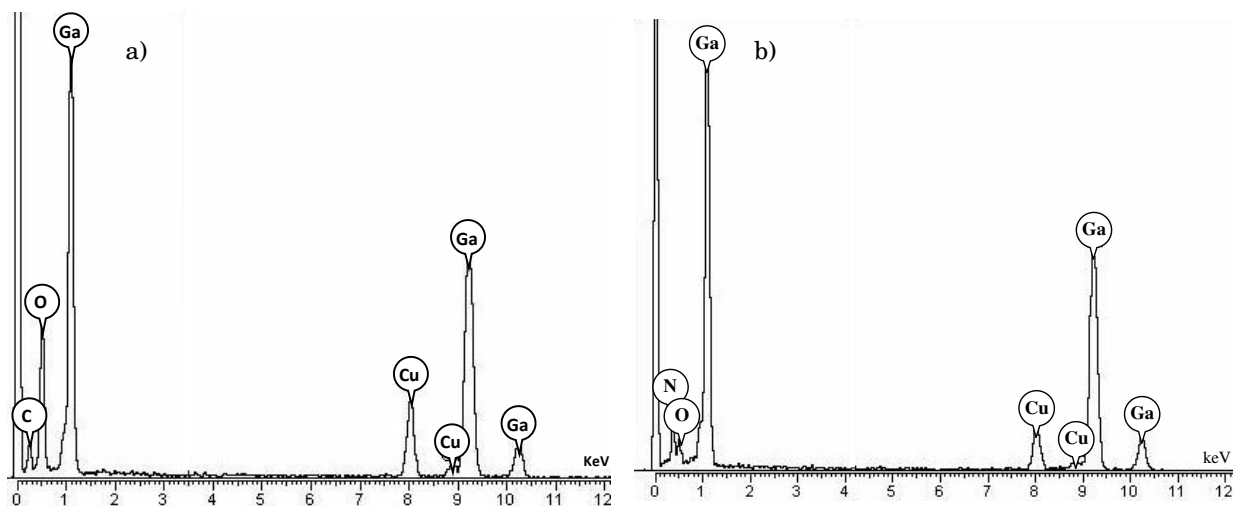


Figura 4.42: Análise química por EDS feita no interior das bolsas de Ga em a) e na crosta em b) das estruturas neurônios depois de submetidas à nitretação.

Outros resultados de MEV da estrutura do tipo neurônio são mostrados na figura 4.43a) com uma vista de cima da amostra. Também a sua correspondente imagem de emissão total obtida por CL é apresentada na figura 4.43b). As regiões mais escuras correspondem as áreas de emissão mais intensas no neurônio, que atribuímos aos nanocristais de GaN. A intensidade de emissão relativamente mais baixa observada nas bolsas de Ga podem ser correlacionadas às recombinações radiativas menos eficientes entre elétrons e buracos. Neste caso, temos um semiconductor GaN em contato com Ga líquido, com dimensões menores que o comprimento de difusão de portadores [30].

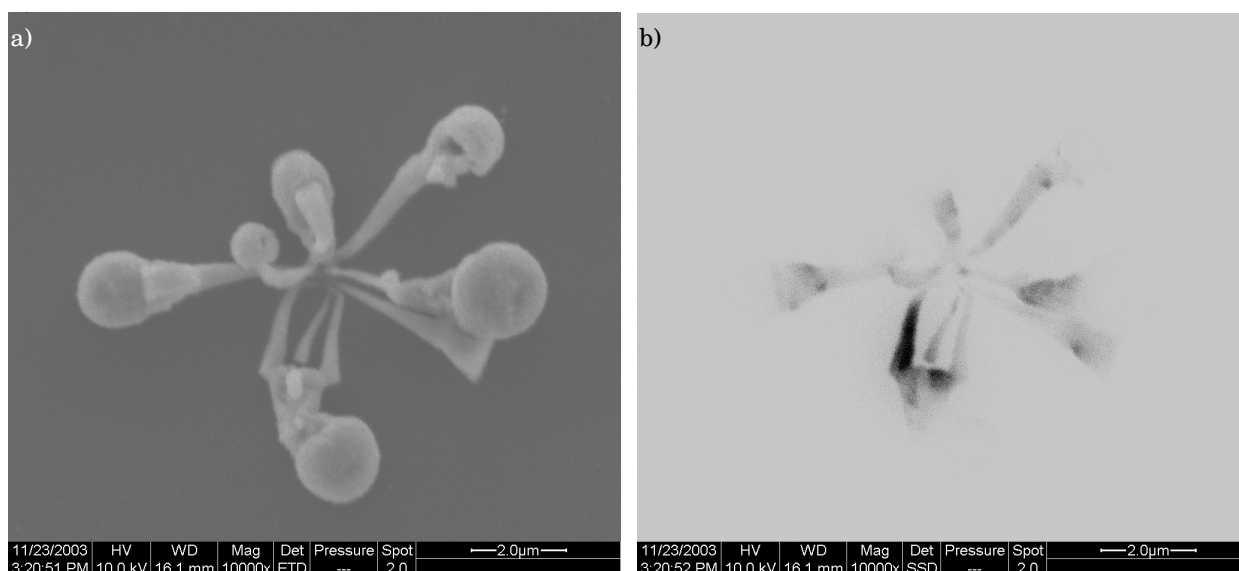


Figura 4.43: Imagens de MEV das estruturas neurônios em a) e o correspondente resultado de CL em modo imagem de emissão total em b).

Os espectros de CL focalizados nas regiões mais intensas de emissão (observadas nos resultados sobre as esferas) foram realizados à 300K e à 5K, como mostra a figura 4.44. À temperatura ambiente, 300K, tem-se a contribuição mais intensa devido a presença de impurezas e defeitos [81–85, 90] presentes na amostra, detectadas entre 450 e 600 nm. Impurezas tais como oxigênio e carbono previamente detectados nas estruturas podem estar envolvidos nessas emissões[88]. Já à baixa temperatura, 5K observa-se a contribuição de transições mais próximas do tipo banda-banda (BC-BV)

que atribuímos aos cristalitos que emitem na faixa do espectro que vai do ultravioleta ao visível ($\lambda = 300 - 600$ nm). A emissão em $\lambda = 365$ nm é atribuída aos cristalitos de GaN massivo (por exemplo com tamanhos ≥ 50 nm) [85]. Devido à redução do tamanho da estrutura, o confinamento de portadores aumenta a energia de seus estados de transição (o efeito quântico de tamanho), como uma consequência tem-se a diminuição de λ . Em temperatura ambiente, o pico de emissão total observado é aumentado de 0,73 eV [75, 90, 91] comparado à largura de banda do GaN. Através de estudos apresentados por Buhro [75] para os estados quânticos médios ($\lambda = 365$ nm) é possível atingir estas emissões que geradas pelos cristalitos de GaN da ordem de 10 – 20 nm de diâmetro.

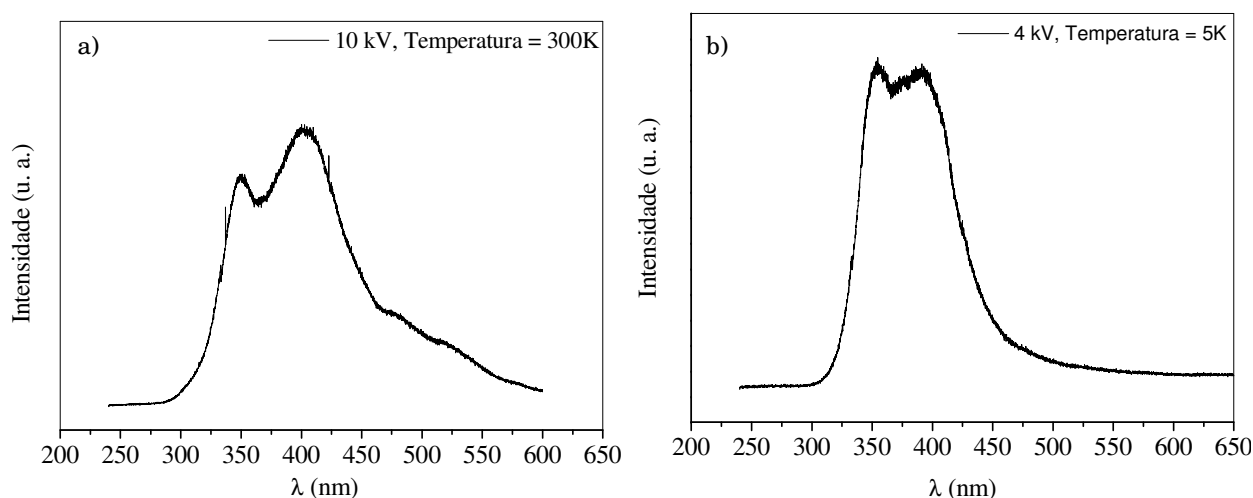


Figura 4.44: Espectros de CL da amostra tipo neurônio obtidos a a) 300K e b) 5K.

Em nosso caso, como as estruturas 3D são de tamanhos nanométricos (figura 4.40), os efeitos que originam dopagem e confinamento quântico devem representar um importante papel sobre a emissão do comprimento de onda próximo à largura de banda. Óxidos como o Ga_2O_3 presentes na superfície da estrutura podem participar efetivamente da emissão. A formação deste óxido ocorre devido a exposição das amostras ao ambiente logo após o seu crescimento e também após o processo de nitretação.

A figura 4.45 mostra a emissão observada a 300K pela técnica de microscopia com excitação a dois fótons. Esta emissão é observada a 535 nm (janela na cor verde) e as intensidades detectadas na

imagem dependem da focalização do microscópio óptico com relação à altura da estrutura neurônio [66]. A imagem semelhante a de um "céu estrelado" que vemos em a) é devido às emissões oriundas dos cristalitos de GaN. Já a figura b) mostra a focalização de emissão de uma única estrutura neurônio, onde atribuímos a baixa intensidade em certas regiões da estrutura à não focalização destes pontos.

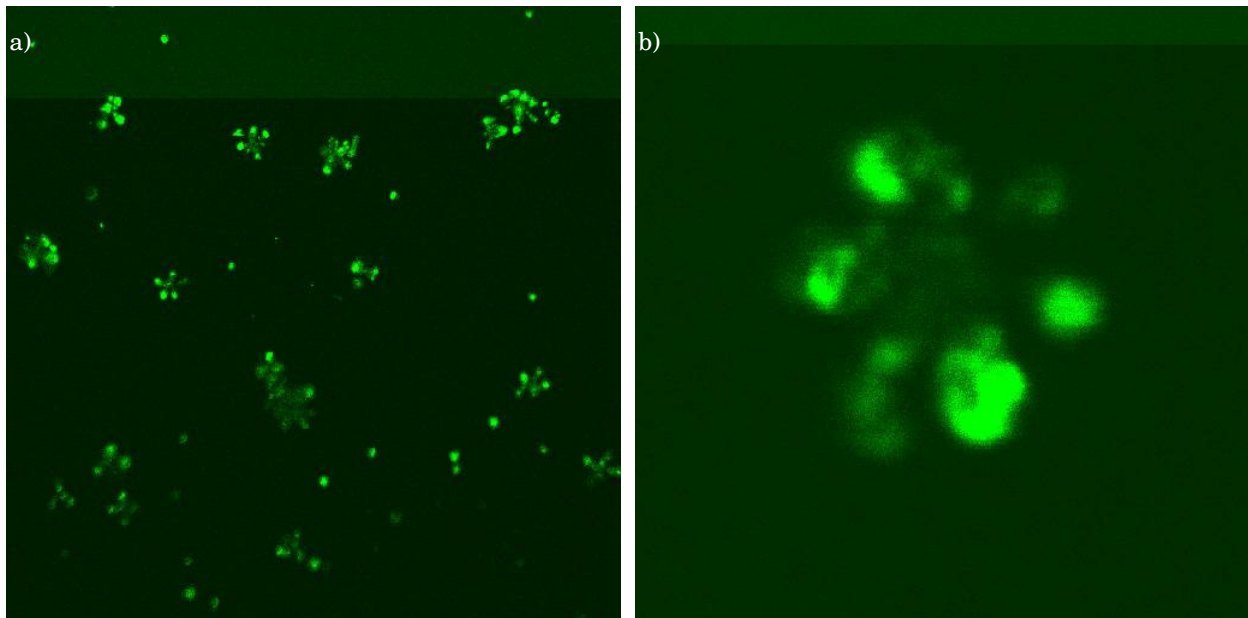


Figura 4.45: Imagens de espectroscopia de excitação a dois fótons, com emissão na região da luz verde. a) Análise feita numa região de $190 \times 190 \mu\text{m}^2$ e b) $19 \times 19 \mu\text{m}^2$ da amostra, aumentada em 600 vezes.

4.4. Estrutura Bambu/InP

Estruturas que apresentam morfologias semelhantes aos bambus podem ser obtidas através do crescimento por MOCVD, a partir das condições descritas no capítulo experimental, mantendo a temperatura de $650 - 700^\circ\text{C}$, durante 15 minutos sobre substratos de InP policristalino. As imagens de MEV mostram na figura 4.46, como se organizam essas estruturas bambus sobre os substratos. Nota-se que as hastes (nanofios) das estruturas bambus apresentam comprimento da ordem de de-

zenas de μm , e que na sua extremidade superior são finalizadas por uma esfera metálica de aproximadamente $\geq 0,1 - 3\mu\text{m}$ de diâmetro [7] revestida por uma fina camada de carbono oriundo do OM TMGa. Estruturas bambus de comprimentos menores também podem ser obtidas desde que o tempo de crescimento seja diminuído. A densidade e o tamanho dessas estruturas bem como a sua direção de crescimento em relação ao substrato são dependentes das condições de crescimento (principalmente a temperatura e os fluxos dos gases portador e precursor-TMGa).

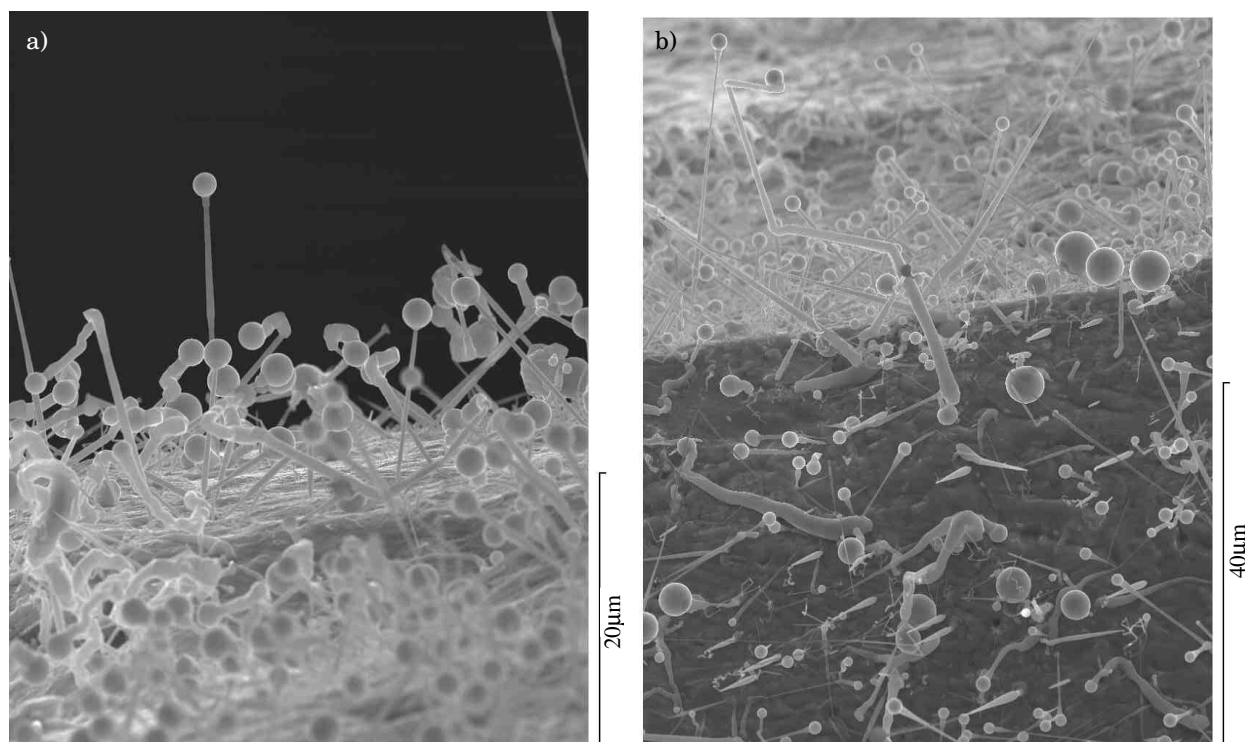


Figura 4.46: Imagem de MEV das estruturas do tipo bambu crescidas sobre substrato policristalino de InP.

Para se obter informações estruturais a partir da técnica de MET torna-se necessário submeter as amostras a um preparo especial antes que sejam colocadas no microscópio. Neste preparo embebe-se uma grade de Cu usada para difração no MET em álcool etanol e, por contato físico com parte da amostra, algumas estruturas aderem-se à grade, mas poucas esferas metálicas resistem ao contato e continuam no topo do fio. Por isto, devido ao mecanismo de preparo para submeter esta amostra a

análise do MET, as esferas se soltam das estruturas e apenas o fio é observado, como são exibidos nas imagens da figura 4.47.

Na figura 4.47 os resultados em modo imagem em a) e b) e em modo difração em c) do nanofio feitos através da MET de alta resolução são apresentados. Em a), observa-se que os nanofios são formados de monocristais de GaInP, e ao longo da direção de crescimento encontram-se nódulos compostos de discos monocristalinos também constituídos pela fase GaInP (figura 4.48). Os monocristais que aparecem ao longo do nanofio são investigados através da difração de elétrons mostrada na figura 4.47b). Os resultados apresentados nas figura 4.47a) e b), permitem identificar que os nanofios são formados por GaInP monocristalino e que seus planos de difração (311) e (0 – 22) apresentam as distâncias interplanares 1,723Å e 2,005Å muito próximos dos valores encontrados na literatura 1,767Å e 2,072Å [92]. Um pequeno desvio da ortogonalidade entre essas duas direções indica que possivelmente há uma ligeira deformação na rede cristalina desta estrutura. Na figura 4.47c) é destacada a direção de crescimento $\langle 311 \rangle$ de uma das estruturas bambu. Sabe-se que para os binários InP e GaP e ternários como GaAsP, a direção $\langle 111 \rangle$ [93–96] corresponde a direção preferencial de crescimento destes materiais [52], para um substrato monocristalino, mas no nosso caso, utilizou-se um substrato policristalino, onde "ilhas" com diferentes orientações são responsáveis pelas diferentes direções de crescimento dos fios. Certamente, a dimensão, a composição e a orientação das estruturas 3D dependem das condições experimentais adotadas para o crescimento.

A partir da imagem de difração de elétrons, mostrada na figura 4.48a), pode-se estimar a composição dos discos monocristalinos presentes nos nódulos da estrutura bambu. Os discos são constituídos de monocristais de GaInP que se orientam na direção $\langle 111 \rangle$ ($d=3,294\text{Å}$) dentro dos fios.

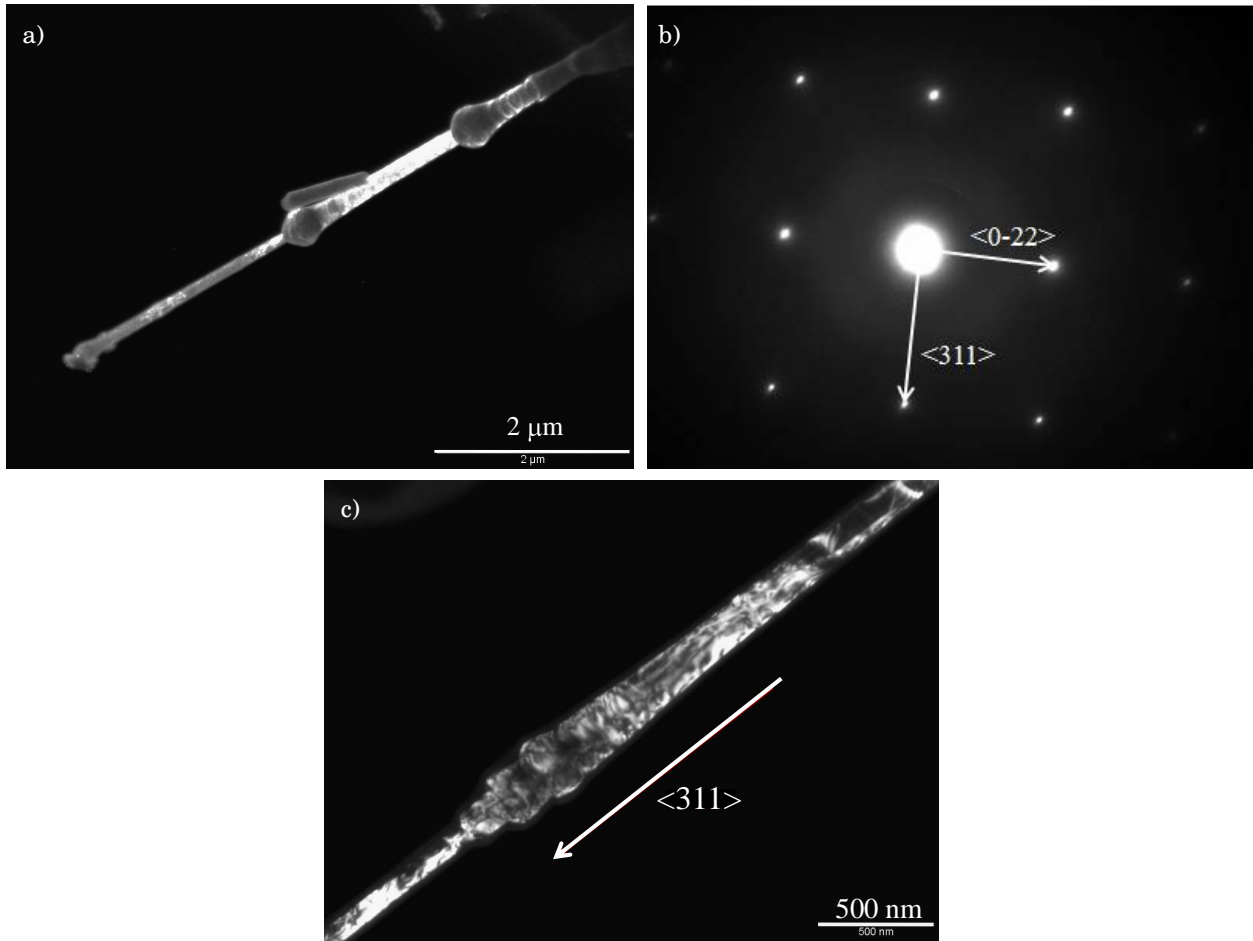


Figura 4.47: Imagens de MET de alta resolução da estrutura bambu no modo imagem em a) e difração em b).

Em c) mostra-se a direção de crescimento da estrutura bambu

Vale destacar que as distâncias interplanares para os planos (111) do InP e GaP são respectivamente 3,388Å e 3,147Å, e portanto, o valor encontrado nas nossas estruturas está muito próximo desses parâmetros, permitindo estimar que o monocristal apresenta aproximadamente 61% de In na sua composição, de acordo com a Lei de Vegard:

$$a_{GaInP} = xa_{GaP} + (x - 1)a_{InP}, \quad (4.1)$$

onde x corresponde à porcentagem de GaP e $(x - 1)$ a de InP.

Os discos monocristalinos aparecem em formatos elípticos e estão rotacionados de 60° um em relação ao outro, resultado que é confirmado pela imagem no modo difração em 4.48b). E ainda, nota-se que os nanofios são envolvidos por uma fina camada amorfa de óxido de Ga com espessura da ordem de $\sim 20 - 30$ nm. Outras publicações já foram divulgados em [97, 98] e confirmam que a fina camada de óxido criada em torno de estruturas 3D crescidas é devido a exposição das amostras ao ambiente após o crescimento. A partir de uma imagem feita em um outro nanofio, apresentada na figura 4.48c), observa-se que é possível encontrar também nanofios totalmente preenchidos de discos monocristalinos ao longo de seu comprimento.

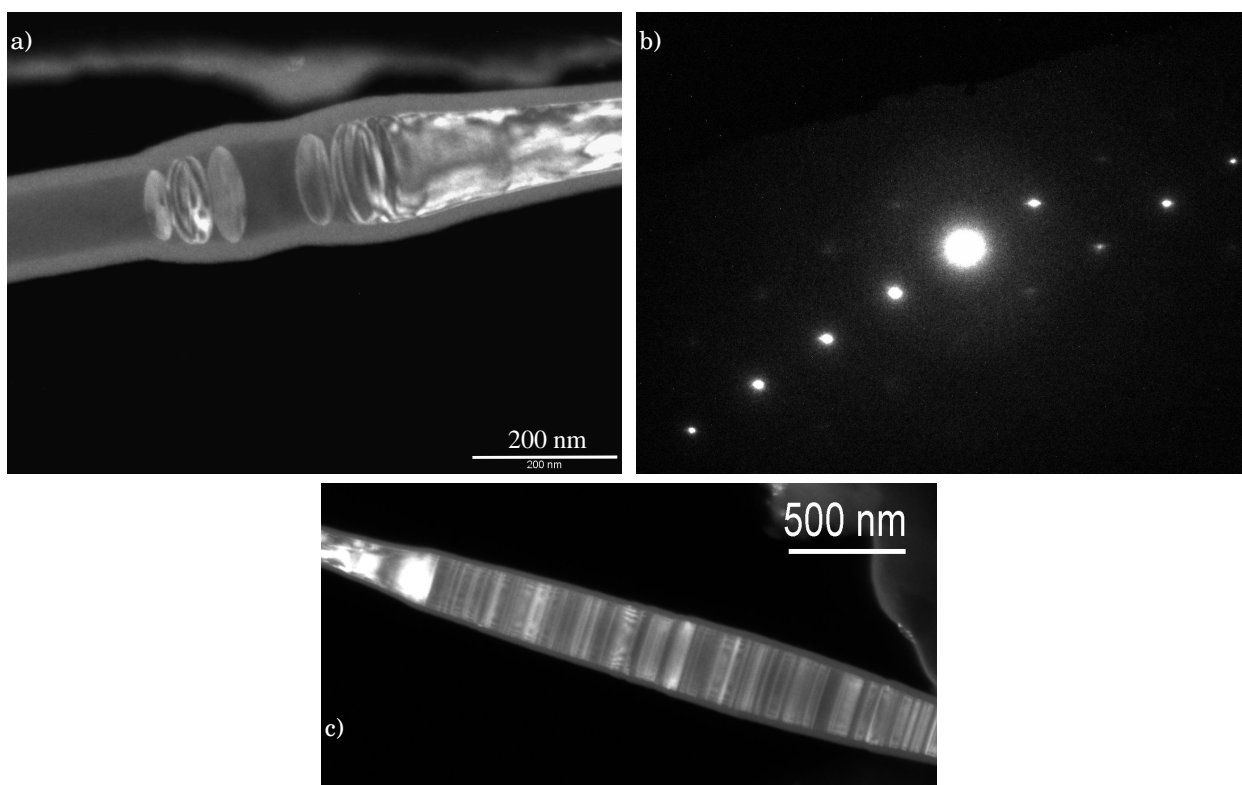


Figura 4.48: Resultados de MET em alta resolução dos nódulos da estrutura bambu no modo imagem em a) e difração de elétrons em b). Em c) observa-se imagens de TEM em outros tipos de bambus encontrados numa mesma amostra.

A imagem 4.49a) mostra que o diâmetro de uma das esferas metálicas presentes no topo de uma estrutura bambu é de 1314,6 nm. E como veremos na próxima caracterização feita por EDS, uma parte da esfera metálica analisada é constituída de P, Ga e In. Destaca-se aqui que os componentes do OM utilizado neste processo de crescimento não contêm In e nem P, apenas $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, por isto certamente os elementos In e P, presentes na esfera metálica, provêm do substrato policristalino InP. Além dos vários tipos de nanofios encontrados nesta amostra, isto é, constituídos por nódulos e totalmente preenchidos por discos monocristalinos, tem-se também a presença de nanofios ocos, como mostra a figura 4.49b). Os nanofios ocos são estruturas amorfas formadas por óxidos metálicos, tais como Ga, In e numa menor concentração, P.

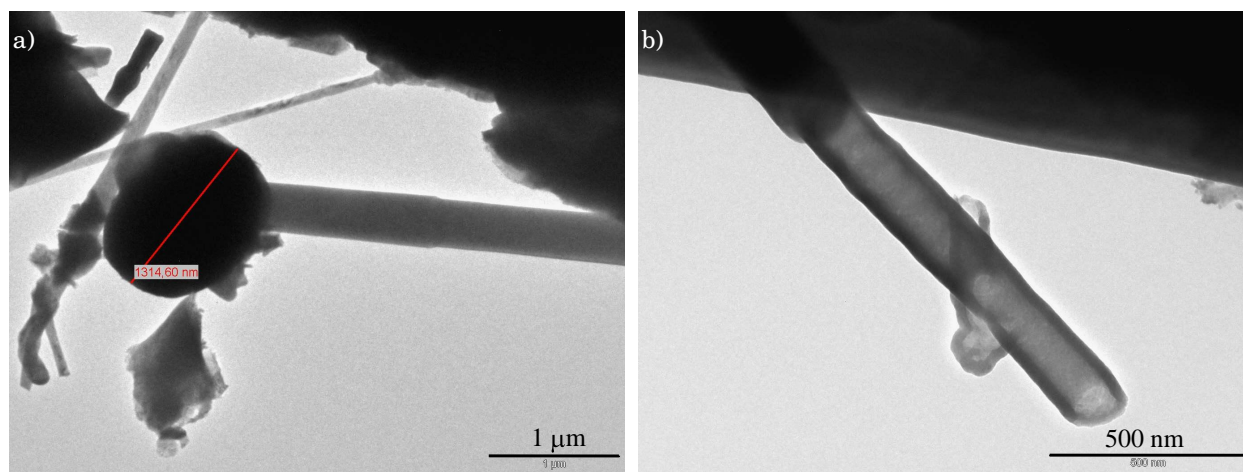


Figura 4.49: Imagens de MET de alta resolução da estrutura bambu no modo imagem em a) e b), e difração em c).

Para complementar a caracterização de MET, a análise química por EDS foi realizada na região da esfera metálica e do nanofio constituintes da estrutura bambu. Os resultados são apresentados na figura 4.50. Detecta-se que no interior da esfera metálica os componentes In e em menor proporção o Ga estão presentes. Já no nanofio da estrutura observa-se a presença de P, Ga e In, com In=60–63%, formando os monocristais de GaInP , o que é confirmado pela Lei de Vegard mencionada anteriormente. Esta composição de In=60–63% corresponde à energia do *gap* de materiais semicondutores

de GaInP (1,73 – 1,72 eV) [99].

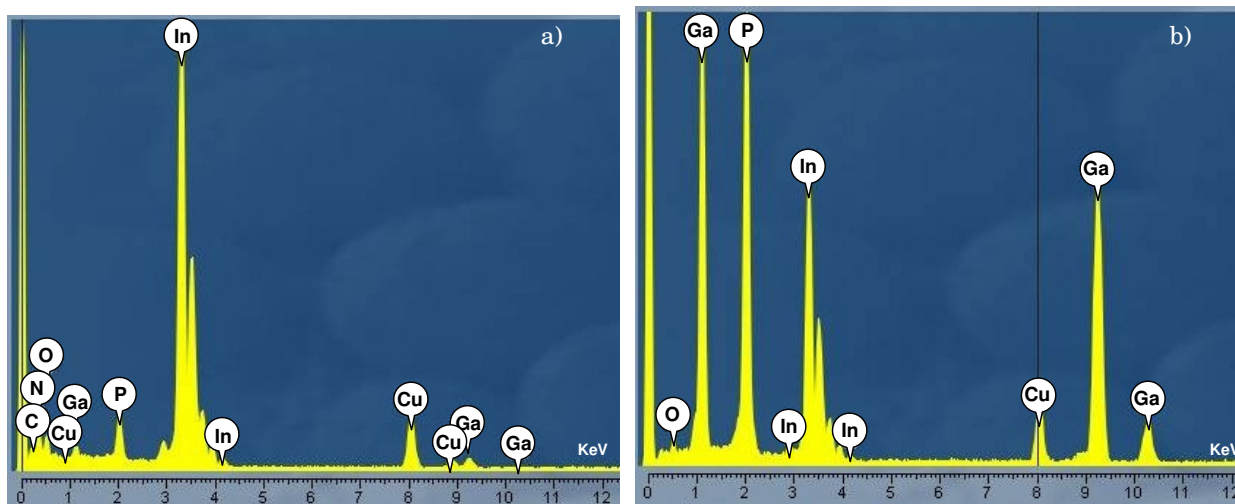


Figura 4.50: Espectros de análises químicas por EDS na região da a) esfera e b) na haste da estrutura bambu.

Ainda é muito cedo para apresentarmos um modelo do crescimento exato que ocorre durante a fabricação da estrutura bambu, mas alguns pontos já são conhecidos, como por exemplo, com a temperatura de crescimento em torno de 600 – 700°C, ocorre o favorecimento da formação de GaInP no nanofio sobre substrato de InP policristalino [100]. Assim, acredita-se que a partir da interação entre as moléculas do OM TMGa e o substrato InP policristalino consegue-se a fabricação das estruturas 3D do tipo bambu com as características apresentadas anteriormente. A presença das esferas também em estruturas com hastes menores, indica que em primeiro lugar ocorre o crescimento da esfera metálica seguido de um posterior alongamento no comprimento das hastes da estrutura, o que pode ser assimilado ao mecanismo VLS [51–57].

4.5. Estrutura Cetro/MOS (Al/Si)

Estruturas que apresentam um formato associado a um cetro, contendo uma haste com uma esfera metálica terminal, foram crescidas utilizando a técnica MOCVD sobre um substrato MOS

(Al/SiO₂/Si). Elas são denominadas estruturas tipo cetro/MOS e foram utilizados para o seu crescimento, a temperatura de 650°C por 5 – 15 minutos e em seguida nitretadas, conforme descrito anteriormente na seção experimental.

A partir de imagens feitas num microscópio óptico, mostradas na figura 4.51 é possível visualizar a distribuição destas estruturas 3D sobre o substrato. Foram utilizados os aumentos de 50 vezes em a) para a visualização de uma certa região da amostra, e de 100 vezes em b) para uma melhor definição dentro da área previamente escolhida. Nota-se que as estruturas tendem a crescer preferencialmente nas regiões que contêm os depósitos de Al que aparecem com a coloração mais escura na figura do substrato (figura 3.18).

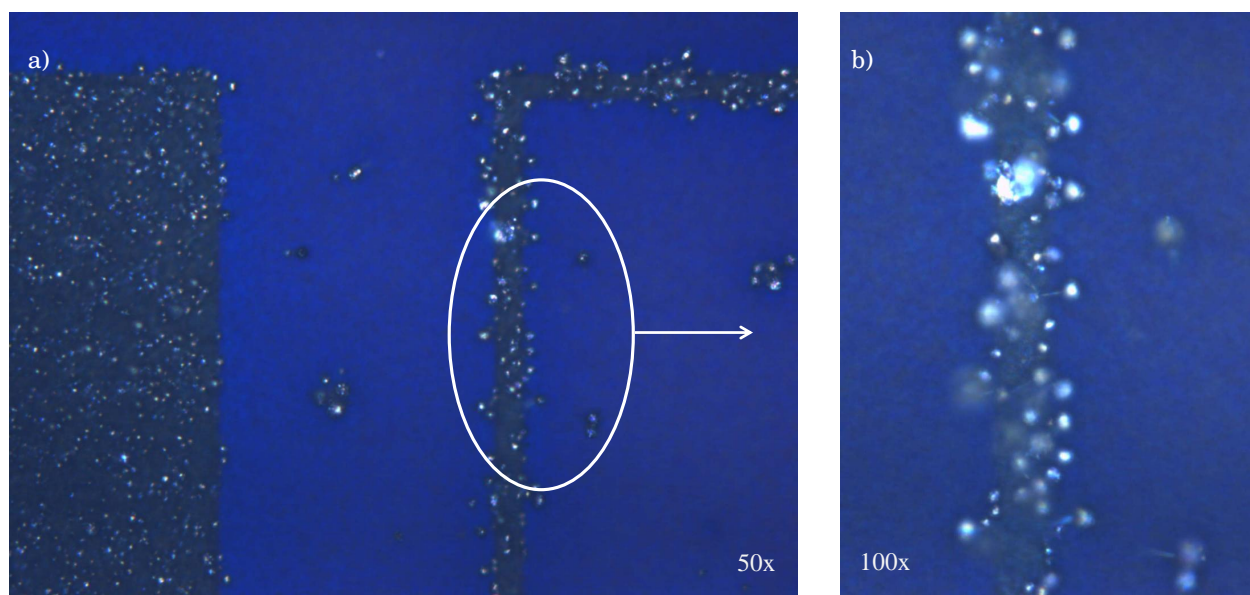


Figura 4.51: Imagens das estruturas crescidas sobre MOS feitas num microscópio óptico com ampliação de 50 vezes em a) e de 100 vezes em b), já permitindo visualizar alguns cetros.

A figura 4.52 mostra uma imagem feita por MEV destas estruturas, onde em a) nota-se que a densidade de cetros pode ser estimada em $10^5 - 10^7$ pontos de nucleação por cm² e o crescimento seletivo foi obtido. Em b), observa-se que mesmo para estruturas com hastes de comprimentos menores as esferas terminais estão presentes. Algumas estruturas podem atingir tamanhos de até aproximada-

mente $8\mu\text{m}$ e outras podem se apresentar com a haste seccionada.

A esfera localizada no topo da estrutura, da ordem de $0,1-2\mu\text{m}$ não é tão pequena quando comparada ao comprimento da haste, embora para as outras amostras constituídas por nanofios crescidos sobre Cu (grade de difração) essa relação diâmetro da esfera/comprimento da haste seja menor. Por MET foi possível obter informações complementares a respeito da composição das estruturas tipo cetro crescidas nas estruturas MOS.

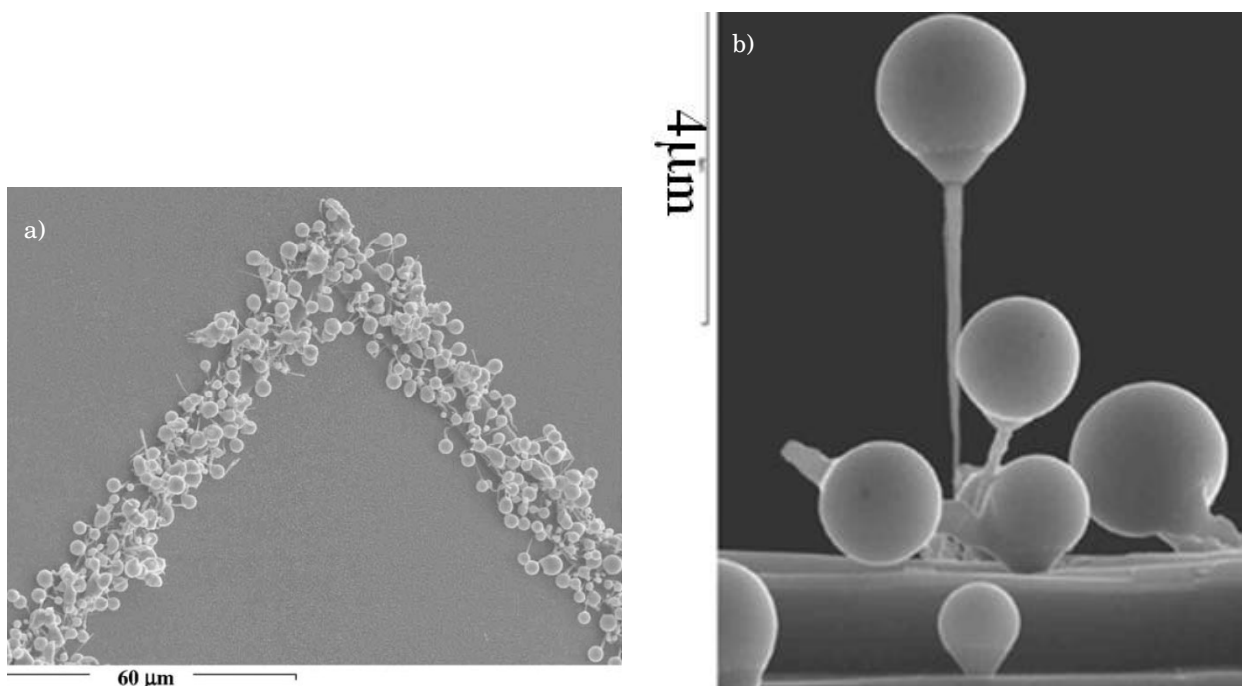


Figura 4.52: Imagem de MEV a) do crescimento seletivo das estruturas cetro/MOS sobre Al/SiO₂/Si e b) de alguns cetros.

Na figura 4.53a) e b) são exibidos os resultados de MET em modo imagem realizados nas estruturas cetro/MOS. Nestes resultados, observa-se que na haste da estrutura tem-se a formação de monocristais de óxido de Ga identificados como Ga₂O₃ na fase monoclinica, pertencente ao grupo espacial C2m. A imagem de MET em modo difração de elétrons em 4.53c) confirma a característica amorfa da esfera e em d) mostra-se as distâncias interplanares $4,74\text{\AA}$ e $2,47\text{\AA}$ obtidas do monocristal formado na haste da estrutura e que aparece destacado na imagem em b).

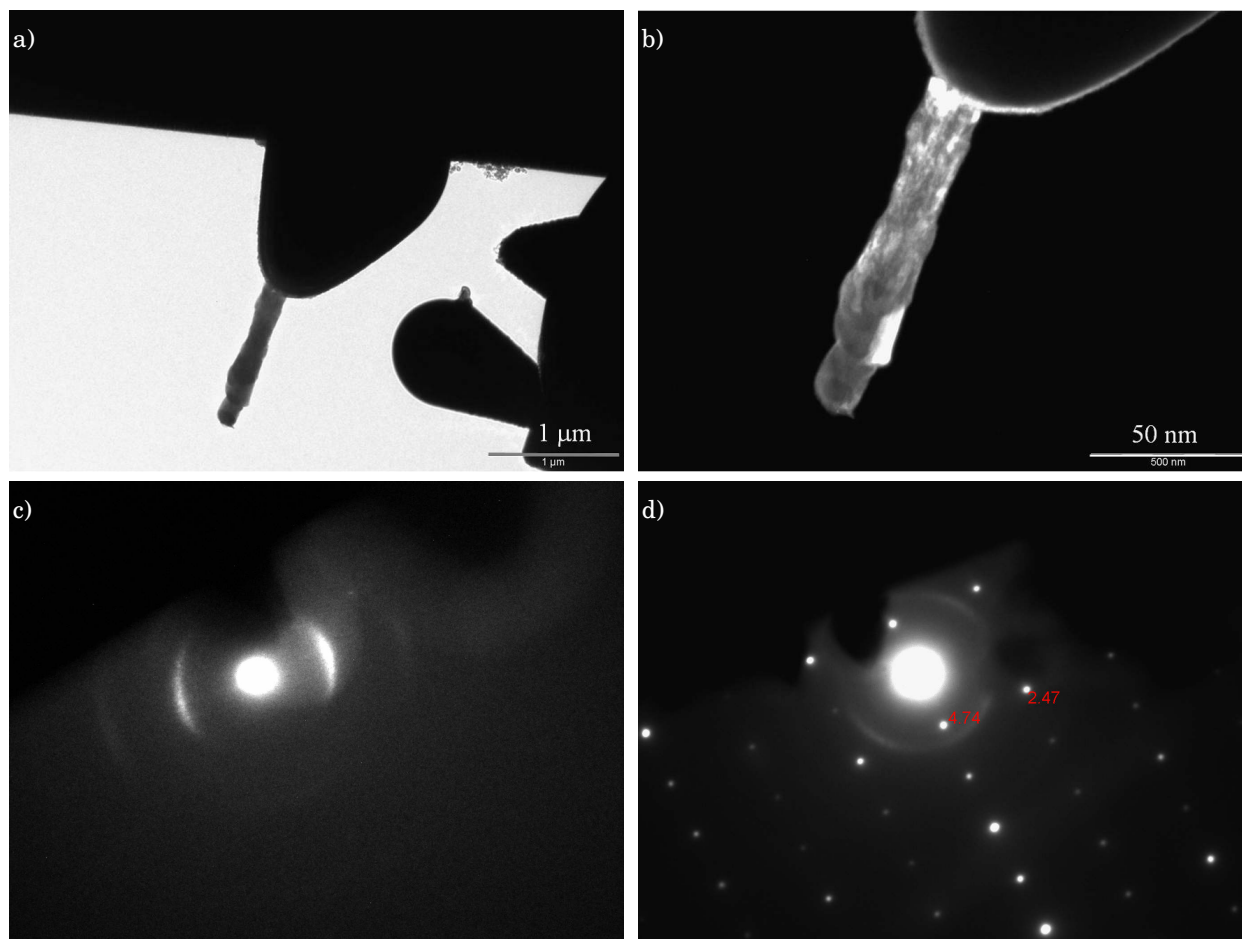


Figura 4.53: Resultados obtidos por MET de alta resolução de apenas uma estrutura cetro em modo imagem a) e b) e no modo difração de elétrons para a esfera em c) e para a haste em d).

Os resultados obtidos para a análise química da estrutura cetro/MOS por EDS são apresentados na figura 4.54. Observa-se que a esfera terminal do cetro é formada por Ga, Si e em menor proporção Al (2 – 3% de concentração atômica) em fase líquida. Devido a alta fluorescência do Al não é possível identificar se sua contribuição provém exatamente do interior da esfera. Como a espessura da esfera é grande não há possibilidade de obter um resultado quantitativo em relação aos elementos que a compõem. Já nas hastes, a concentração de óxido de Al permanece a mesma observada na esfera, e há a indicação da formação de óxido de Ga e Si. Para ambos os resultados a observação da presença de Cu deve-se a grade de difração usada nas medidas de TEM.

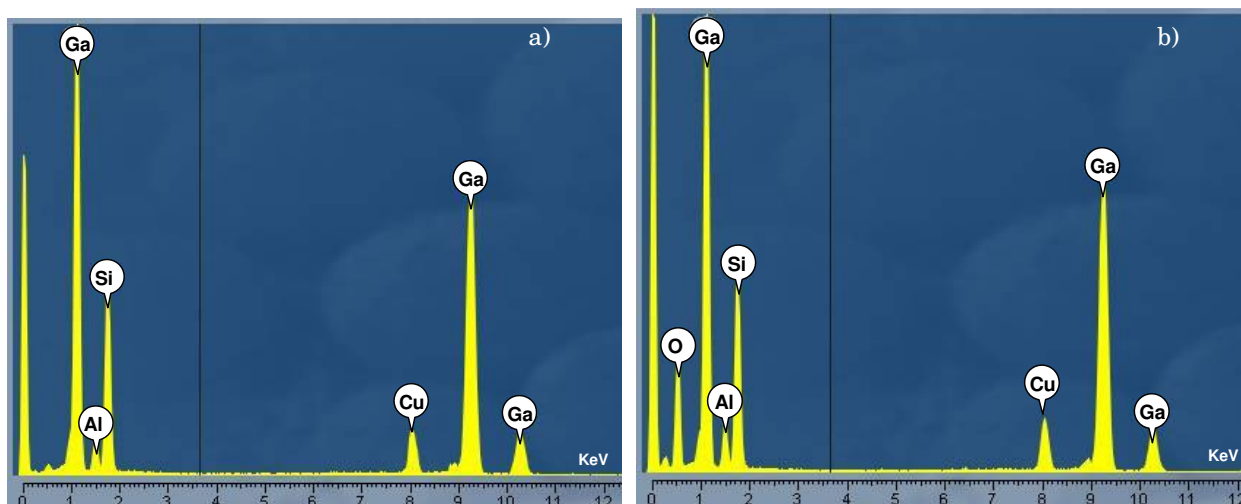


Figura 4.54: Espectros de análise química por EDS realizada na esfera em a) e na haste em b) da estrutura cetro/MOS.

Resultados muito interessantes foram obtidos de medidas com a técnica de microdifração de raios-X no ESRF em Grenoble, França. Para que apenas uma estrutura cetro/MOS fosse analisada fez-se necessário a utilização de um nanomanipulador a fim de capturar, com uma agulha de vidro e cola, uma única estrutura 3D. Com a imagem obtida a partir de um microscópio óptico, e com ampliação de 100 vezes, mostrada na figura 4.55, verifica-se o resultado final desta operação com a capturação pretendida. Desta maneira, a amostra foi transportada até a estação ID13 no ESRF para análise.

As medidas de microdifração de raios-X foram feitas em três regiões distintas na estrutura cetro/MOS: na esfera, na crosta da esfera e finalmente na haste da estrutura. A imagem de microdifração apresentada na figura 4.56, mostra o resultado obtido na região da esfera. A característica dominante neste resultado é a verificação do anel de difração de alta intensidade presente nesta região. A largura do anel tem cerca de $2,48 - 2,49\text{\AA}$ e pode ser atribuído ao Ga na fase líquida presente no interior da esfera [101].



Figura 4.55: Imagem feita num microscópio óptico (aumentada de 100 vezes) de apenas uma estrutura cetro/MOS capturada por um nanomanipulador.

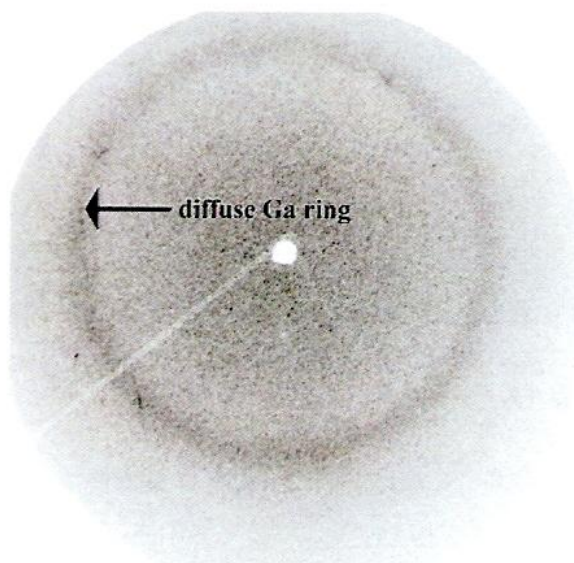


Figura 4.56: Microdifração obtida na região da esfera da estrutura cetro/MOS.

Além do anel de difração, a segunda característica é o forte espalhamento difuso e a fluorescên-

cia observada, que sugere uma amostra espessa, confirmando as observações das análises por MET. Reflexões de Bragg são raramente encontradas e embora reflexões mais fracas estejam presentes, a razão sinal/ruído muito baixa faz com que a análise da cristalinidade rápida realizada automaticamente pelo equipamento seja praticamente impossível.

Para a região da superfície da esfera, o resultado de microdifração é apresentado na figura 4.57. O espalhamento difuso, a fluorescência e o anel de Ga estão também presentes neste resultado, mas com menor intensidade.

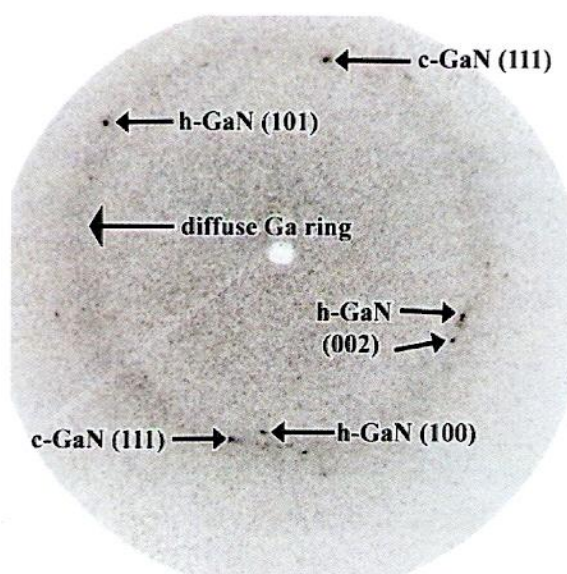


Figura 4.57: Microdifração obtida na região da crosta da esfera da estrutura MOS.

A característica predominante são as várias contribuições das reflexões oriundas de monocristais. Essas reflexões são identificadas com as fases hexagonal e cúbica do GaN. A maioria das reflexões podem ser identificadas através das suas distâncias interplanares $2,76\text{\AA}$, $2,59\text{\AA}$ e $2,44\text{\AA}$ correspondentes aos planos cristalinos (100),(002) e (101), respectivamente, da fase hexagonal do GaN e $2,60\text{\AA}$ que corresponde aos planos cristalinos (111) da fase cúbica do GaN, os quais estão em concordância com os planos cristalinos da rede e a distribuição de intensidade esperada [45]. A não detecção da fase cúbica do GaN pela técnica de MET é aceitável, uma vez que para cada análise uma diferente

estrutura da amostra é estudada. Por isto, acredita-se na formação de ambas as fases do GaN nesta amostra, porém algumas estruturas apresentam apenas uma.

Embora outras reflexões também estejam presentes, estas são as que aparecem mais frequentemente. Além disso, a intensidades dessas outras reflexões não são suficientes para gerar um sinal detectável na análise feita no modo automático do equipamento à disposição dos usuários.

A presença da fase GaN na crosta da estrutura cetro/MOS foi confirmada com um diagrama de difração de raios-X sob geometria rasante, mostrado na figura 4.58. Os picos presentes no diagrama foram identificadas como contribuições dos planos (100), (002) e (101) do GaN na fase hexagonal (Wurzita). As medidas foram realizadas a um ângulo de incidência rasante $\theta = 1,5^\circ$ que é mantido fixo.

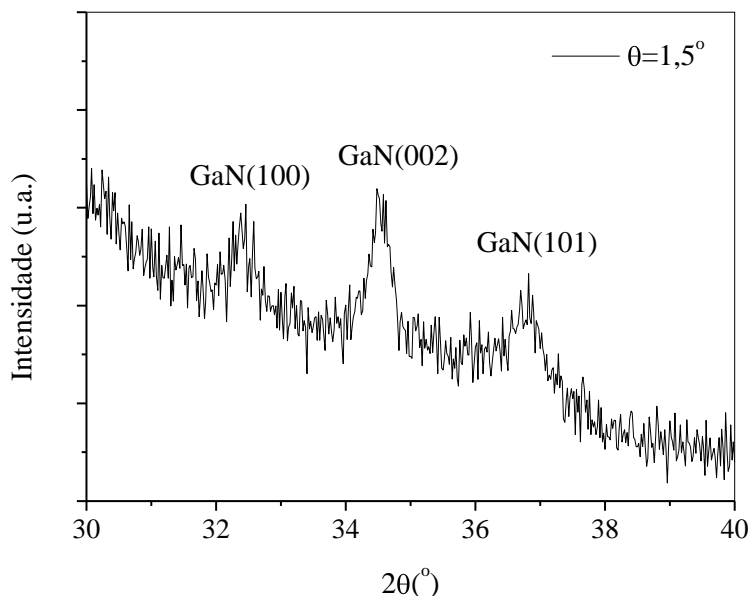


Figura 4.58: Difratograma de raios-X em incidência rasante confirmando a presença de GaN na crosta das estruturas cetro/MOS.

A análise de microdifração de raios-X feita na região da haste da estrutura é apresentada na figura 4.59. A ausência de um sinal de grande intensidade correspondente ao anel de difração, indica que nenhum Ga amorfo está presente nesta região. Contudo, as hastes mostram fortes reflexões

monocristalinas. A composição química não está completamente resolvida. Assim, a presença da fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pode ser inferida da semelhança entre os valores calculados para as distâncias interplanares das várias reflexões desta fase, como mostra a tabela 4.1. Algumas reflexões são bastante próximas às fases GaO(OH) [102]. A maior diferença entre as distâncias das reflexões calculadas e observadas pode ser atribuída a presença de defeitos, como também já foi observado para filmes finos de GaO(OH) [103].

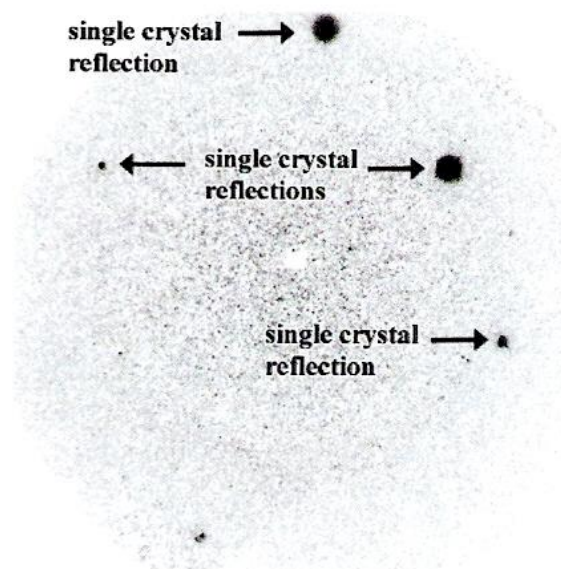


Figura 4.59: Microdifração obtida na região da haste da estrutura cetro/MOS.

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais e teóricos das fases encontradas nas hastes da estrutura cetro/MOS [102, 104].

Distância interplanar experimental, d (Å)	Compostos identificados	Distância interplanar teórica, d (Å)	Δd (Å)
2,3512	GaO(OH) (222)	2,3697	0,0185
2,9462	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (110)	2,9451	0,0011
3,6646	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (201)	3,6747	0,0101
4,7993	GaO(OH) (111)	4,7394	0,0599

De acordo com as análises obtidas por MET foi detectado apenas o óxido de gálio Ga_2O_3 nas hastes das estruturas cetro/MOS. Por outro lado, os resultados de microdifração mostram também

a formação de outro óxido, o GaO(OH) . Este fato pode ter sua explicação na grande versatilidade da última técnica, que permite realizar uma análise tridimensional das amostras analisadas, ou seja, durante a análise a amostra pode ser girada em torno do seu próprio eixo, e as microdifrações oriundas de suas várias regiões são detectadas.

5

CONCLUSÕES

O método de crescimento das estruturas 3D apresentado neste trabalho usando a técnica de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), representa uma maneira alternativa para a obtenção de novos materiais e estruturas visando possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos e também em sistemas biológicos.

Em geral, o crescimento de novas estruturas 3D sobre vários tipos de substratos (Cu, Si, InP, Al/Si) usando apenas um composto organometálico (OM) representa um caminho muito promissor no desenvolvimento de sistemas micro/nanométricos.

A partir da decomposição total ou parcial do gás precursor OM, no nosso caso o trimetil gálio (TMGa), ocorre uma interação entre o OM e o substrato resultando na formação de estruturas com diferentes morfologias. Dentre essas possíveis estruturas formadas são citadas como exemplos neste trabalho, as estruturas do tipo cetros, balões, neurônios e bambus.

A diferença entre o nosso método de crescimento e o já bastante explorado método Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [52, 55, 71] é que nesse último, a existência de uma partícula metálica, normalmente de Au, Ni ou Fe usada como catalisadora do crescimento na superfície do substrato, é essencial. Para

nós, o gálio oriundo do OM é que é o responsável pelo efeito catalisador do crescimento. A diferença é que o Ga oriundo do TMGa funciona ao mesmo tempo como catalisador e nutriente.

No caso das estruturas do tipo cetiro, a formação das esferas metálicas de Ga no topo dos nanofios representa um primeiro passo no crescimento das estruturas 3D. A interação entre o OM TMGa e o substrato de Cu é um passo subsequente para a obtenção dos nanofios formados de CuGa_xO_y . Além disso, verificou-se que a formação da fase CuGaO_2 ocorre para um tempo de crescimento igual a 15 minutos, enquanto que CuGa_2O_4 durante um tempo de 5 minutos. A adoção de substratos metálicos, como o Cu por exemplo, torna menos dispendiosos os crescimentos quando comparados com o alto custo dos substratos de materiais semicondutores III-V comumente utilizados na fabricação de fios. Logo, diminui a razão custo/benefício na possibilidade de utilização em larga escala dos materiais nanoestruturados depositados sobre substratos metálicos. Uma outra vantagem adicionada a este método alternativo de crescimento é que o uso de substratos metálicos torna a condução térmica mais eficiente.

As estruturas do tipo balão são constituídas por uma base de carbono amorfo em formato de cone com uma terminação esférica também revestida por carbono amorfo que contém Ga líquido no seu interior. Após serem submetidas ao processo de nitretação sob atmosfera de NH_3 , verificou-se a presença de uma crosta formada pela fase GaN. Esta transformação do Ga líquido presente no interior das estruturas em cristalitos de nitretos de gálio possivelmente ocorre por difusão na fase gasosa através da membrana de carbono. Outra verificação ocorrida é que com o processo de nitretação, o carbono amorfo constituinte dos cones e também presente ao redor da esfera transforma-se parcialmente em carbono turbostrático. O carbono turbostrático representa um estado intermediário entre o carbono amorfo e o grafite que se organiza como folhas de carbono sem nenhuma orientação.

Um processo semelhante ao de transformação do Ga em GaN ocorrido nas estruturas do tipo balão também acontece para as estruturas com morfologias tipo neurônio. Essas estruturas são formadas

por interconexões de C amorfo, cujas terminações são constituídas por bolsas de Ga, e apresentaram após a nitretação, emissão óptica relatadas através dos resultados de CL. As emissões observadas no comprimento de onda entre 300 – 600 nm foram correlacionadas às nanoestruturas de GaN, acima de 365 nm. Já a emissão abaixo deste valor pode ser atribuída a efeitos de tamanhos quânticos dos cristalitos de GaN, os quais também foram observados nos experimentos de MET apresentados e discutidos nos resultados. A 300 K, o aumento da energia de banda para o máximo de emissão (acima de 365 nm) está de acordo com os valores já calculados [75], para tamanhos dos cristalitos de GaN da ordem de 10 – 20 nm. As várias emissões de banda a $\lambda > 365$ nm estão ligadas às impurezas ou defeitos de borda de grão. Os resultados preliminares aqui obtidos, especialmente os relacionados aos tamanhos dos cristalitos e os de emissão óptica, podem ser utilizados em aplicações médicas e biológicas, como por exemplo, na prevenção e detecção de doenças, contaminações viróticas e outros, com altíssima precisão e sem efeitos invasivos ao corpo humano. Mas, para tal aplicação, ainda é necessário que a membrana de carbono seja removida através de processos químicos e os nanocristais sejam isolados, com seus tamanhos controlados. Como vimos, o controle do tamanho dos cristalitos de GaN é fundamental para o progresso da pesquisa em dispositivos ópticos, uma vez que o confinamento quântico, totalmente dependente do tamanho do cristalito, modifica drasticamente certas propriedades ópticas, entre elas, as de absorção, fotoluminescência e índice de refração não-linear. Assim, como um passo subsequente a este trabalho, o controle dessas propriedades, sobretudo das ópticas não-lineares, permitirá a obtenção de materiais que poderiam ser usados em dispositivos optoeletrônicos.

Numa tentativa de se obter a liga de GaInP com larga banda de energia ($\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ - Energia de $gap=1,9\text{eV}$ à 300K) sobre um substrato diferente do GaAs, utilizou-se o InP policristalino. Através da técnica de crescimento MOCVD o resultado foi a fabricação de estruturas do tipo bambu. Os estudos dessas estruturas mostraram que elas são formadas por longas hastes com uma terminação esférica

(In e em menor porcentagem Ga) de cerca $0,1 - 3\mu\text{m}$ de diâmetro. Toda a estrutura é envolvida por uma fina camada de óxido de Ga da ordem de $20 - 30\text{ nm}$ de espessura, oriunda da exposição das amostras ao ambiente após o crescimento. A composição da haste é basicamente de GaInP (In/Ga $\cong \frac{62}{38}$), muitas vezes formando discos monocristalinos rotacionados de 60° um em relação ao outro e alinhados por todo seu comprimento. As estruturas do tipo bambu são um avanço no desenvolvimento de dispositivos, na produção de sistemas unidimensionais para o estudo da largura de banda e no confinamento quântico devido ao seu tamanho (comprimento e diâmetro da haste). Os nanofios de GaInP, e sobretudo a disposição que se encontram os discos monocristalinos no seu interior, possuem uma alta capacidade de polarizar a luz, propriedade muito utilizada em dispositivos opto-eletrônicos [22, 55, 97, 98, 105, 106].

A deposição seletiva foi observada através do crescimento de cetros sobre substrato de Si tipo MOS (Al/SiO₂/Si) previamente preparado com o processo de fotolitografia. A seletividade do crescimento na superfície da região dos mosaicos de Al ocorre numa distância média de dezenas de micrometros entre as faixas de mosaicos consecutivas, que está relacionada ao comprimento de difusão da superfície da molécula do OM. Isto significa que esses comprimentos de difusão são dezenas de microns para as condições do crescimento MOCVD que usamos nas nossas experiências, ou seja, a seletividade ocorre a uma escala sub-micron. Os resultados apresentados neste trabalho são originais quando comparados aos nanotubos de carbonos convencionais, fios de silício, e ligas semicondutoras 3D que são crescidos com a prévia deposição de uma partícula metálica sobre a superfície do substrato. Para as nossas condições, a presença do metal (Al) na superfície do substrato resulta em estruturas cetros maiores que as exploradas atualmente, pois elas são formadas por hastes que podem chegar a dezenas de microns de comprimento com uma esfera metálica em sua terminação apresentando diâmetro micrométrico. Após o crescimento, as estruturas foram submetidas a um processo de nitretação a temperaturas mais baixas que aquelas comumente usadas para as condições de crescimento MOCVD

na obtenção direta de estruturas GaN ($\sim 1000^\circ \text{C}$ [58]). Na nitreção, mais uma vez observou-se que parte do Ga contido no interior da esfera metálica transformou-se em cristalitos de GaN de tamanho micro/nanométrico formando uma crosta envoltória ao redor da esfera.

Os resultados dos crescimentos e das caracterizações estrutural e óptica, apresentados neste trabalho são considerados preliminares no desenvolvimento de novos materiais e novas estruturas, mas é um passo original na obtenção de sistemas 3D de micro/nanoestruturados a partir de um método alternativo de crescimento que se baseia na interação entre o precursor organometálico e o substrato. Contudo, estudos e informações consideráveis ainda são necessárias para construir uma explicação científica completa sobre este processo original e o controle do crescimento das estruturas citadas neste trabalho. Para que num futuro próximo a fabricação em larga escala de dispositivos ópticos com emissão no espectro visível seja possível, pretende-se investigar estes pontos ainda obscuros.

Os autores e colaboradores têm usado outros compostos orgânicos contendo In e Al para crescer estruturas 3D. Esta técnica de crescimento MOCVD pode ser estendida para a utilização com outros elementos químicos na produção de materiais com interessantes propriedades físicas.

6

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

O grande interesse em pesquisas voltadas ao desenvolvimento de micro/nanomateriais emissores de luz no espectro visível vem aumentando gradativamente nos últimos anos. Tais pesquisas refletem o caráter estratégico da Ciência em direção ao avanço do conhecimento explorando as potencialidades dos sistemas de novos materiais de tamanhos reduzidos, isto é, micro/nanométricos.

As estruturas 3D formadas por nitretos semicondutores do tipo III-V constituem-se em um exemplo de sistemas de materiais com dimensões micro e nanométricas bastante discutido e estudado atualmente. Esses nitretos possuem energia de *gap* elevada e em torno de 3 eV. Um dos nossos focos no presente estudo foi a obtenção do nitreto de GaN, através da técnica de crescimento MOCVD. Tais nitretos possuem propriedades físicas bastante interessantes, já que podem ser úteis no campo da tecnologia de dispositivos óptico-eletrônicos e também na área de biomedicina como nanosensores.

A fim de contribuirmos na evolução da fabricação dos nitretos de Ga, uma investigação mais pro-

funda sobre os diferentes passos realizados na obtenção destes materiais torna-se essencial. A situação dos estudos investigativos sobre o controle e a seletividade do crescimento das estruturas 3D apresentadas até aqui, é ainda um estudo recente e questões importantes, como por exemplo, detalhes precisos da formação das estruturas, controle do tamanho das estruturas são ainda questões em aberto.

Contudo, a análise das estruturas exibidas neste trabalho já contribuiu para o desenvolvimento tecnológico nesta área da Ciência. Outros pontos de investigação futura, como a completa transformação do Ga líquido em micro/nanocristais de GaN, medidas de espectroscopia Raman que nos fornecerá os tipos de ligações químicas existentes nas estruturas, e estudos sobre a possível "diluição" da membrana de carbono (através de processos químicos) para a obtenção de nanocristais isolados de GaN favoráveis à aplicações em biomedicina como nanosensores, ainda precisam ser explorados. Além desses, também o controle da redução do tamanho das estruturas, o que significaria controlar as propriedades ópticas dos materiais, chegando ao limite do efeito quântico de tamanho.

O resultado das medidas de mapeamento da composição nas estruturas do tipo bambu através da técnica de microdifração e também da emissão de luz realizadas por catodoluminescência devem, certamente, contribuir para o melhor entendimento do processo de crescimento e formação dos fios semicondutores. Esses resultados já foram obtidos, mas as suas análises estão ainda em estudo e são de grande interesse, pois é um progresso significativo na polarização da luz, através dos monocristais de GaInP [22].

Uma outra direção importante de pesquisa é, sem dúvida, o crescimento e a investigação do uso de diferentes substratos metálicos, como por exemplo Pt, Au, liga de Kanthal (liga metálica formada de Fe, Cr, Al). O crescimento já foi realizado sobre esses substratos, conforme mostra as imagens de MEV na figura 6.60. Verifica-se que a cada mudança no tipo de substrato utilizado, ou mesmo a uma pequena alteração em alguma condição de crescimento, uma nova estrutura 3D, com propriedades

físicas atrativas ao campo tecnológico é obtida.

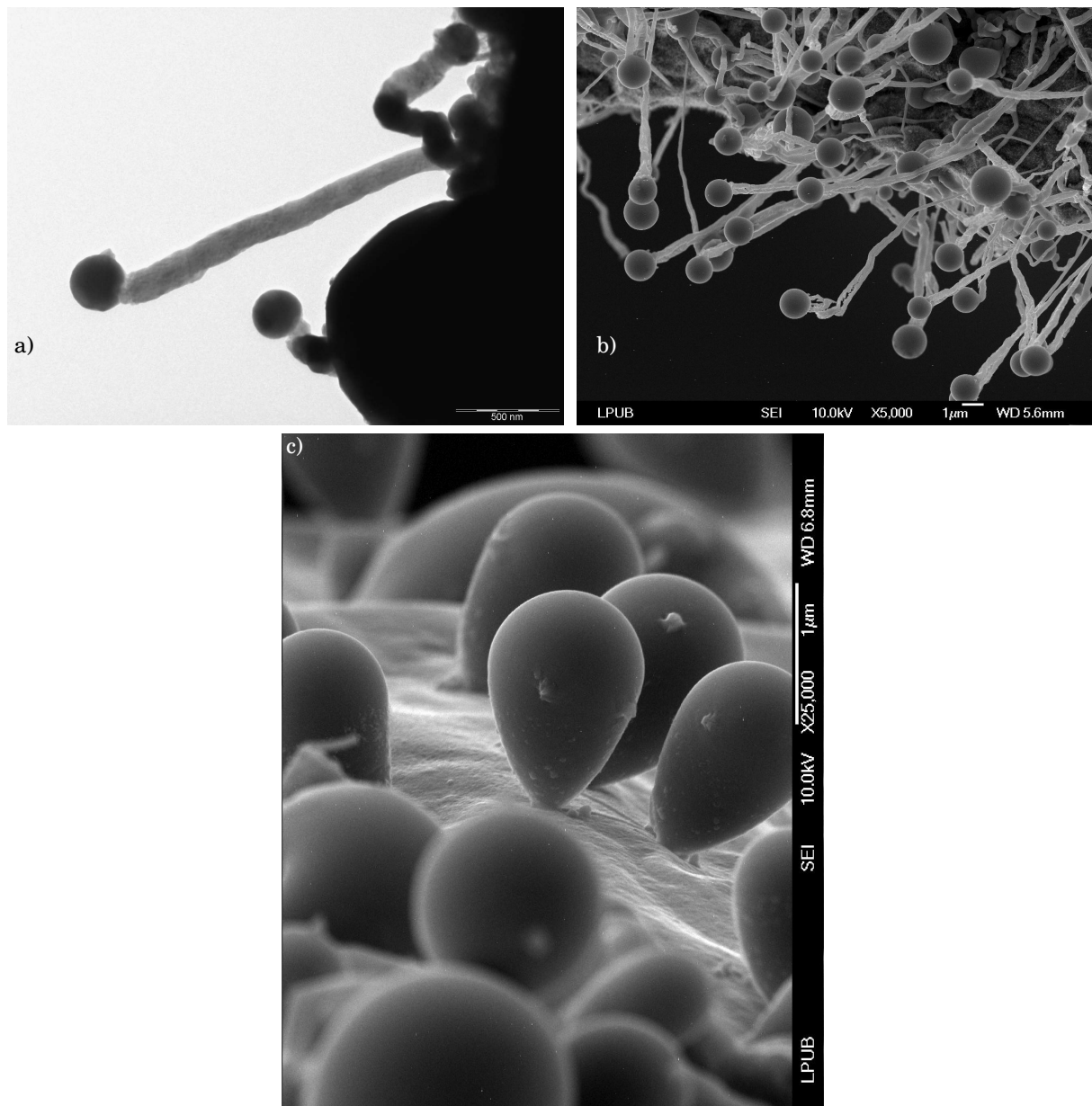


Figura 6.60: Estruturas crescidas sobre substratos metálicos de a) platina, b) kanthal(liga metálica formada de Fe, Cr, Al) e c) ouro.

Além disso, existe a vantagem de que os substratos metálicos, como o nosso caso o Cu, são menos dispendiosos quando comparados com o alto custo dos substratos de materiais semicondutores III-V normalmente utilizados no crescimento de estruturas 3D. Logo, uma rápida observação da razão

custo/benefício, neste caso, indica a possibilidade de utilização em larga escala de nanoestruturas depositadas sobre substratos metálicos, que ainda apresentam a vantagem adicional de tornar a condução térmica mais eficiente nas possíveis aplicações. Sendo assim, um longo trabalho de análise das estruturas já obtidas será continuado mesmo após a apresentação deste projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] X. BROKMANN, J. P. HERMIER, P. DESBIOLLES, AND M. DAHAN, *Images de la Physique - CNRS* p. 1 (2005).
- [2] S. RAVINDRAN, S. KIM, R. MARTIN, E. M. LORD, AND C. S. OZKAN, *Nanotechnology* **16**, 1 (2005).
- [3] P. K. JAIN, I. H. EL-SAYED, AND M. A. EL-SAYED, *Nanotoday* **2**, 1 (2007).
- [4] S. NAKAMURA, S. PEARTON, AND G. FASOL, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, vol. 1-1st ed. (1997).
- [5] P. VISTE, I. COLOMBIER, F. DONATINI, J.-C. VIAL, P. B. NAD H HERINO, A. DUC-MAUGÉ, J. GODFROYD, Y. LACROUTE, AND M. SACILOTTI, *J. Cryst. Growth* **272**, 466 (2004).
- [6] M. SACILOTTI, L. IMHOFF, S. BOURGEOIS, C. DUMAS, P. VISTE, AND G. PATRIARCHE, *J. Cryst. Growth* **261**, 253 (2004).
- [7] M. SACILOTTI, J. DECOBERT, H. SIK, G. POST, C. DUMAS, P. VISTE, AND G. PATRIARCHE, *J. Cryst. Growth* **272**, 198 (2004).
- [8] P. SIBILLOT, P. BABELON, M. SACILOTTI, AND S. BOURGEOIS, *French Patent* **97.13043** (1997).
- [9] A. M. MORALES AND C. M. LIEBER, *Science* **279**, 208 (1998).
- [10] X. DUAN, J. WANG, AND C. M. LIEBER, *Appl. Phys. Lett.* **76(9)**, 1116 (2000).

- [11] X. S. PENG, X. F. WANG, Y. W. WANG, C. Z. WANG, G. W. MENG, AND L. D. ZHANG, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, L101 (2002).
- [12] D. WANG, F. QIAN, C. YANG, Z. ZHONG, AND C. M. LIEBER, Nano Letters **4**(5), 871 (2004).
- [13] T. CHIARAMONTE, G. PATRIARCHE, J. DECOBERT, L. PAVIE CARDOSO, AND M. SACILOTTI, Nanotechnology **16**, 2790 (2005).
- [14] B. LEVI, Physics Today **april**, 18 (1996).
- [15] M. L. FLOHIC, Photoniques **28**, 1 (2001).
- [16] N. M. JOHNSON, A. V. NURMIKKO, AND S. P. DENBAARS, Physics Today **october**, 31 (2000).
- [17] E. LUEDER, *Liquid Crystal Displays: Addressing Schemes and Electrooptical Effects* (2001).
- [18] Y. W. ZHU, T. YU, F. C. CHEONG, X. J. XU, C. T. LIM, V. B. C. TAN, J. T. L. THONG, AND C. H. SOW, Nanotechnology **16**, 88 (2005).
- [19] H. KAWAZOE, H. YANAGI, K. UEDA, AND H. HOSONO, MRS Bull. **26**, 88 (2001).
- [20] K. UEDA, T. HASE, H. YANAGI, H. KAWAZOE, H. HOSONO, H. OHTA, M. ORITA, AND M. HIRANO, J. Appl. Phys. **26**, 1790 (2001).
- [21] J. SCHON AND E. BUCHER, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **37**, 229 (1999).
- [22] J. WANG, M. GUDIKSEN, X. DUAN, Y. CUI, AND C. LIEBER, Science **293**, 1455 (2001).
- [23] W. E. SAWYER AND A. MAN, U. S. Pat. 229335 (1880).
- [24] J. W. AYLSWORTH, U. S. Pat. 553296 (1896).
- [25] H. M. MANASEVIT, Appl. Phys. Lett. **12**, 156 (1968).
- [26] C. I. M. A. SPEE, J. P. A. M. DRIESSEN, AND A. D. KUYPERS, J. Physique IV, Colloque C5 **II**, 719 (1995).
- [27] J. M. OLSON, S. R. KURTZ, AND A. E. KIBBLER, J. Cryst. Growth **89**, 131 (1988).
- [28] D. F. FOSTER, S. A. RUSHWORTH, D. J. COLE-HAMILTON, A. C. JONES, AND J. P. STAGG, Chemtronics **3**, 38 (1988).
- [29] C. E. MOROSANU, Elsevier, Amsterdam p. 414 (1990).
- [30] M. SACILOTTI, L. IMHOFF, C. DUMAS, P. VISTE, J.-C. VIAL, P. BALDECK, I. COLOMBIER, AND F. DONATINI, Japanese Journal of Applied Physics **43**, L698 (2004).
- [31] W. L. BRAGG, Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 43 (1913).

- [32] A. P. HAMMERSLEY, ESRF International Report **ESRF97HA02T** (1997).
- [33] A. P. HAMMERSLEY, S. O. SVENSSON, M. HANFLAND, A. N. FITCH, AND D. HÄUSERMANN, *High Pressure Research* **14**, 235 (1996).
- [34] J. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, D. C. JOY, AND C. E. LYMAN, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 3st. ed (2003).
- [35] S. L. FLEGLER, J. W. HECKMAN, AND K. L. KLOMPARENS, *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, vol. Reprint edition (2003).
- [36] L. REIMER, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 4st ed. (1997).
- [37] A. D. R. JR, *Analytical transmission electron microscopy*, vol. 10-9st ed. (1986).
- [38] R. D. HEIDENREICH, *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy* (1964).
- [39] D. B. WILLIAMS AND C. B. CARTER, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, vol. 4 - 1st. ed. (2004).
- [40] L. OZAWA, *Cathodoluminescence: Theory and Applications* (2001).
- [41] S. L. CHANG, *Physics of Semiconductors Lasers Devices* (1980).
- [42] S. M. SZE, *Physics of Semiconductors Lasers Devices* (1981).
- [43] W. SHOCKLEY, *Proc. IRE Nanotoday* **50**, 973 (1958).
- [44] A. DIASPRO, *Confocal and Two-Photon Microscopy: Foundations, Applications and Advances* (2002).
- [45] H. YAMANE, M. SHIMIDA, AND F. J. DiSALVO, *Materials Letters* **42**, 66 (2000).
- [46] N. E. CHRISTENSEN AND I. GORCZYCA, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
- [47] J. W. ORTON AND C. T. FOXON, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [48] A. F. WRIGHT AND J. S. NELSON, *Phys. Rev. B* **51**, 7866 (1995).
- [49] Crystal World, URL http://www.nda.ac.jp/cc/mse/_development/Abe/crystal.html.
- [50] D. P. BOUR, *Quantum Well Lasers* (1993).
- [51] P. CHEYSSAC, M. SACILOTTI, AND G. PATRIARCHE, *J. Appl. Phys.* **100**, 044315 (2006).
- [52] X. DUAN AND C. LIEBER, *Adv. Mater.* **12**, 298 (2000).
- [53] X. DUAN, Y. HUANG, Y. CUI, J. WANG, AND C. LIEBER, *Nature* **409**, 66 (2001).
- [54] L. LAUHON, M. GUDIKSEN, D. WANG, AND C. LIEBER, *Nature* **420**, 57 (2002).

- [55] M. BJORK, B. OHLSSON, T. SASS, A. PERSSON, C. THELANDER, M. MAGNUSSON, K. DEPPERT, L. WALLENBERG, AND L. SAMUELSON, *Nano Lett.* **2**, 87 (2002).
- [56] U. KRISHNAMACHARI, M. BORGSTROM, O. OHLSSON, N. PANEV, L. SAMUELSON, AND W. SEIFERT, *Appl. Phys. Lett.* **2**, 2077 (2004).
- [57] B. OHLSSON, M. BJÖRK, M. MAGNUSSON, K. DEPPERT, AND L. SAMUELSON, *Appl. Phys. Lett.* **3335**, 79 (2001).
- [58] B. BEAUMONT, P. VENNÉGUÈS, AND P. GIBART, *Phys. Stat. Sol. B* **227**, 1 (2001).
- [59] K. TSUBOUCHI AND K. MASU, *Thin Solid Films* **228**, 312 (1993).
- [60] K. TSUBOUCHI, K. MASU, SHIGEEDA, T. MATANO, Y. HIURA, AND N. MIKOSHIBA, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1221 (1990).
- [61] L. REIMER AND P. W. HAWKES, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis (Springer Series in Optical Sciences)*, vol. 2st. ed. (2003).
- [62] H. WADA, W. HO, AND M. A. KHAN, *Thin Solid Films* **306**, 137 (1997).
- [63] D. KIM, I. LIBON, C. VOELKMANN, Y. SHEN, AND V. PETROVA-KOCH, *Phys. Rev. B* **55**, R4907 (1997).
- [64] C. SUN, S. CHU, AND S. TAI, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2331 (2000).
- [65] C. SUN, J. LIANG, J. WANG, F. KAO, S. KELLER, M. MACK, U. MISHRA, AND S. DENBAARS, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 439 (2000).
- [66] P. VÉRANT, R. SERDUC, J. A. COLES, R. FARION, C. RÉMY, B. V. DER SANDEN, AND J. C. VIAL, *Proc. of SPIE* **5463**, 1 (2004).
- [67] B. U. KOEHLER AND M. JANSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **543**, 73 (1986).
- [68] L. IMHOFF, M. SACILOTTI, C. J. COURTY, M. MESNIER, M. C. M. DE LUCAS, AND S. BOURGEOIS, *Phys. Stat. Solid. (C)* **1 (2)**, 388 (2003).
- [69] C. N. COCHRAM AND L. M. FOSTER, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 149 (1962).
- [70] R. KOFMAN, P. CHEYSSAC, Y. LEREAH, AND A. STELLA, *Eur. Phys. J. D* **9**, 441 (1999).
- [71] R. S. WAGNER AND W. C. ELIS, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- [72] P. BUFFAT AND J. P. BOREL, *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
- [73] S. IIJIMA, *Nature* **354**, 56 (1991).

- [74] T. TRENTLER, K. HICKMAN, S. GOEL, A. VIANO, P. GIBBONS, AND W. BUHRO, *Science* **270**, 1791 (1995).
- [75] H. YU, J. LI, R. LOOMIS, L. WANG, AND W. BUHRO, *Nat. Mater.* **2**, 517 (2003).
- [76] U. GRAHAM, S. SHARMA, M. SUNKARA, AND B. DAVIS, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 576 (2003).
- [77] C. DEKKER, *Physics Today* **May**, 22 (1999).
- [78] J. YU, E. WANG, J. AHN, S. YOON, Q. ZHANG, J. CUI, AND M. YU, *J. Appl. Phys.* **87**, 4022 (2000).
- [79] Y. CHEN, J. F. GERALD, L. T. CHADDERTON, AND L. CHAFFRON, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2782 (1999).
- [80] C. BALKAS, C. BASCERI, AND R. DAVIS, *Powder Diffraction* **10**, 266 (1995).
- [81] S. R. JIN, M. RAMSTEINER, H. T. GRAHN, K. PLOOG, Z. ZHU, D. SHEN, A. LI, P. METEV, AND L. GUIDO, *J. Crystal Growth* **212**, 56 (2000).
- [82] H. XU, A. BELL, Z. WANG, Y. OKADA, M. KAWABE, I. HARRISON, AND C. FOXON, *J. Crystal Growth* **222**, 96 (2001).
- [83] S. LI, F. JIANG, G. FAN, L. WANG, C. XIONG, X. PENG, AND H. MO, *J. Lumin.* **106**, 219 (2004).
- [84] C. COLLADO, G. GOGGIO, G. DEMAZEAU, A. BARRIÈRE, L. HIRSCH, AND M. LEROUX, *Mater. Res. Bull.* **37**, 841 (2002).
- [85] T. HONDA, H. KIMURA, Y. AMAHORI, AND H. KAWANISHI, *J. of Luminescence* **102**, 173 (2003).
- [86] T. BOECK, T. TEUBNER, K. SCHMIDT, P. M. WILDE, AND M. LORENZ, *Crystal Res. Technol.* **34**, 211 (1999).
- [87] N. NEWMAN, J. ROSS, AND M. RUBBIN, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1242 (1993).
- [88] D. KISAILUS, J. H. CHOI, AND F. F. LANGE, *J. Cryst. Growth.* **249**, 106 (2003).
- [89] S. GELLER, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
- [90] D. HUANG, M. A. RESHCHIKOV, H. MORKOC, E. BOROVITSAYA, AND M. S. SHUR, *World Scientific* (2002).
- [91] P. ALIVISATOS, *Nature biotechnology* **22**, 47 (2004).
- [92] A. IANDELLI AND C. A PARTIR DO ICSD USANDO POWD-12++ (1997), *Gazz. Chim. Ital.* **70**, 58 (1940).
- [93] C. NOZAKI, Y. OHBA, H. SUGAWARA, S. YASUAMI, AND T. NAKANISI, *J. Cryst. Growth* **93**, 406 (1988).
- [94] N. EL-MASRY AND S. M. BEDAIR, *Opt. Quantum Electron.* **23**, S909 (1991).
- [95] R. G. ALONSO, A. MASCARENHAS, G. S. HORNER, K. A. BERTNESS, S. R. KURTZ, AND J. M. OLSON, *Phys. Rev. B* **48**, 11833 (1993).

- [96] T. SASS, I. PIETZONKA, AND H. SCHMIDT, J. Appl. Phys. **85**, 3561 (1999).
- [97] M. GUDIKSEN AND C. LIEBER, J. Am. Chem. Soc. **122**, 8801 (2000).
- [98] M. GUDIKSEN, J. WANG, AND C. LIEBER, J. Phys. Chem. B **105**, 4062 (2001).
- [99] H. CASEY AND M. PANISH, *Heterostructure Lasers Part A and B* (1978).
- [100] M. SACILOTTI, R. MASUT, AND A. ROTH, Appl. Phys. Lett. **48**, 481 (1986).
- [101] S. WEI, H. OYANAGI, W. LIU, T. HU, S. YIN, AND G. BIAN, J. of Non-Crystalline Solids **275**, 160 (2000).
- [102] P. VITSE, J. GALY, AND A. POTIER, C. R. Seances Acad. Sci., Ser C **277**, 159 (1973).
- [103] G. SINHA, K. ADHIKARY, AND S. CHAUDHURI, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2409 (2006).
- [104] J. A. HMAM, G. SVENSSON, AND J. ALBERTSSON, Acta Cryst. C **52**, 1336 (1996).
- [105] M. GRUJICIC, G. CAO, AND B. GERSTEN, Appl. Surf. Sci. **199**, 90 (2002).
- [106] Z. REN, Z. HUANG, J. XU, J. WANG, P. BUSH, M. SIEGAL, AND P. PROVENCIO, Science **282**, 1105 (1998).